

**Untersuchungen zum Einfluss von Cer auf
die Primärgefügeentwicklung von Stahl und
die Bestimmung der Warmrissneigung
mittels thermischer Analyse**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

M. Sc. Michel Wurlitzer

aus Winsen (Luhe)

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

am: 27.05.2019

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende der Promotionskommission:

Prof. Dr. Ursula E. A. Fittschen

Betreuerin:

Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek

Diese Arbeit widme ich meiner Frau

Lisa Wurlitzer

und meinem Sohn

Linus Wurlitzer

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Zeitraum zwischen August 2014 und Dezember 2018 am Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn, die mir die Erstellung dieser Arbeit ermöglicht hat und mir immer hilfreich mit Ratschlägen zur Seite stand. Die zahlreichen Impulse und die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts haben dazu beigetragen, dass die Arbeit in dieser Form vorliegt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Bührig-Polaczek danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Daniel Schlüter danke ich für die Durchführung von Versuchen an der Stranggussanlage der ArcelorMittal Hamburg GmbH.

Während meiner Zeit am Institut für Metallurgie durfte ich von der Unterstützung zahlreicher Kollegen profitieren, von denen ich einige besonders hervorheben möchte. Ein besonderer Dank gilt Dr. Stephanie Duwe, Franziska Kröger und Julius Gogolin für die Korrektur dieser Arbeit. Ihr habt mich in meiner Zeit am Institut immer tatkräftig unterstützt und meine endlosen Ausführungen zu Inhalten dieser Arbeit ertragen. Es ist schön euch als Freunde zu haben. Ebenso möchte ich mich bei Felix Stieler und Gereon Hils bedanken, die diese Arbeit durchgesehen haben.

Auch bedanken möchte ich mich bei Andreas Dittelbach, Patrick Giersemehl, Leon Steinhoff und Christian Plumeyer, die mir in endlosen Stunden Proben gesägt und meine Versuchsaufbauten gefertigt haben. Ebenso gilt mein Dank Silke Lenk, Sebastian Fischer und Gerrit Zander, die mich bei der Anfertigung von Schliffen und Analysen unterstützten.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern. Ihr habt mir Dinge gelehrt, die in keinem Lehrbuch stehen und auch in keiner Vorlesung gehalten werden. Eure Liebe, Aufrichtigkeit sowie unerschöpfliche Geduld haben mich nachhaltig beeindruckt und mir auf meinem Weg stets Halt und Sicherheit gegeben. Ihr seid Eltern wie sie sich jeder nur wünschen kann.

Danke an Dr. Michael Fischer, Du bist mir nicht nur Studien- und Arbeitskollege, sondern auch Trauzeuger, Patenonkel meines Sohnes und vor allem ein besonderer Freund. Du unterstützt mich immer und zu jeder Zeit, hilfst mir bei wichtigen Entscheidungen, teilst die Begeisterung zur Metallurgie und hast die Zeit in Clausthal zu einer ganz besonderen gemacht.

Meinem Sohn Linus Wurlitzer danke ich für die Freude, die er mir mit jedem einzelnen Lächeln schenkt.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Frau Lisa Wurlitzer bedanken. Deine Liebe und Unterstützung haben mir die Kraft gegeben, die für eine solche Arbeit unabdingbar ist. Du erkennst vor mir, wenn ich Hilfe brauche und findest stets die passenden Worte. Danke!

Verzichtserklärung

Alle genannten Marken- und Warenzeichen, auch durch Rechte Dritter geschützte Eigentümer, unterliegen dem jeweiligen Kennzeichenrecht und sind in Besitz der im Fließtext jeweils bei Erstnennung angeführten Unternehmen. Der Autor dieser Publikation beabsichtigt in keiner Weise, durch Nennung der geschützten Namen sich deren Rechte oder Besitzverhältnisse in irgendeiner Form zu bemächtigen oder diese zu verändern. Auch ohne die zur Verbesserung der Lesbarkeit nach erster Nennung unterlassenen Kennzeichnung mit Marken- und Warenzeichen oder die Abwandlung des Produktnamens für produktbezogene Begriffe bleiben die Besitz- und Rechtsverhältnisse der Produkte unangetastet.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis verwendeter Variablen	IX
Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Indizes	XIII
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Die Kornfeinung des Primärgefüges	3
2.1 Die Grundlagen der Erstarrung	3
2.1.1 Keimbildung	4
2.1.1.1 Homogene Keimbildung	5
2.1.1.2 Homogene Keimbildung in Legierungen . . .	8
2.1.1.3 Heterogene Keimbildung	8
2.1.2 Keimwachstum	11
2.1.2.1 Unterkühlung	15
2.1.2.2 Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit . . .	19
2.1.2.3 Seigerungen	20
2.1.2.4 Grenzflächenspannung	23
2.1.3 Makrogefüge dendritischer Erstarrung	27
2.1.3.1 Fein globulitisches Randgefüge	28
2.1.3.2 Gerichtete Stängelkristalle	28
2.1.3.3 Ungerichtetes Mittengefüge	29
2.1.3.4 Dendritenkohärenzpunkt	29
2.2 Einsatz von Cer in der Stahlherstellung	31
2.2.1 Einsatz cerhaltiger Dispersoide zur Erhöhung der Keimzahl	35
2.2.2 Einfluss einer Cerzugabe auf die Oberflächenspannung des flüssigen Stahls	41
2.3 Versuchsaufbau und -durchführung	49
2.3.1 Thermodynamische Simulationen	50
2.3.2 Experimentelle Untersuchungen	53
2.3.2.1 Einfluss und Anteil des gelösten Cers im Stahl	53
2.3.2.2 Einfluss des Cergehalts auf die Erstarrung .	55
2.3.2.3 Einfluss der Erstarrungszeit auf die Kornfeinung	57
2.3.2.4 Zugabe einer Cervorlegierung im kontinuierlichen Stranggussverfahren	60
2.3.3 Phasensfeldsimulation	62
2.3.4 Angewandte Analysemethoden	65
2.3.4.1 Gefügeanalyse	65
2.3.4.2 Phasenanalyse	66
2.3.4.3 Funkenspektralanalyse	66
2.3.4.4 ICP-OES, Verbrennungsanalyse und Trägergasheißextraktion	67

	2.3.4.5	Elektrolyse mit organischem Elektrolyt . . .	67	
	2.3.4.6	Mechanische Prüfung	70	
2.4	Ergebnisse		71	
	2.4.1	Thermodynamische Simulationen	71	
		2.4.1.1 Desoxidation	71	
		2.4.1.2 Stabile Dispersoide	73	
		2.4.1.3 Oberflächenspannung bei der Keimbildung .	79	
		2.4.1.4 Oberflächenspannung während der Erstarrung	82	
	2.4.2	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	89	
		2.4.2.1 Einfluss und Anteil des gelösten Cers im Stahl	89	
		2.4.2.2 Einfluss des Cergehalts auf die Erstarrung .	94	
		2.4.2.3 Einfluss der Erstarrungszeit auf die Kornfeinung	99	
		2.4.2.4 Zugabe einer Cervorlegierung im kontinuierli- chen Stranggussverfahren	109	
	2.4.3	Phasensfeldsimulation	113	
3 Thermische Analyse von Stahl und Bestimmung der Warmrissnei- gung				
			123	
3.1	Grundlagen der thermischen Erstarrungsanalyse		123	
	3.1.1	Thermophysikalische Eigenschaften von Metallen . . .	124	
		3.1.1.1 Spezifische Wärmekapazität	124	
		3.1.1.2 Wärmeleitfähigkeit	125	
		3.1.1.3 Temperaturleitfähigkeit	125	
	3.1.2	Messmethoden der thermischen Erstarrungsanalyse . .	126	
		3.1.2.1 Einfache Temperaturmessungen	126	
		3.1.2.2 Temperaturdifferenzmessungen	126	
			3.1.2.2.1 Virtuelle Referenz	126
			3.1.2.2.2 Externe Referenzmessung	128
			3.1.2.2.3 Interne Referenzmessung	128
		3.1.2.3 Messungen mit drei Thermoelementen	130	
		3.1.2.4 Kommerziell verwendete Tiegel	131	
		3.1.2.5 Kenngrößen aus der thermischen Analyse . .	132	
			3.1.2.5.1 Bestimmung von Liquidus- und So- lidustemperatur	134
			3.1.2.5.2 Bestimmung des Festphasenanteils .	137
		3.1.2.6 Kornfeinkriterium	138	
		3.1.2.7 Bestehende Techniken zur Bestimmung des Dendritenkohärenzpunktes	139	
3.2	Warmrissneigung von Stahl		143	
	3.2.1	Grundlagen der Warmrissentstehung	143	
	3.2.2	Methoden zur experimentellen Bestimmung der Warm- rissneigung	147	

3.3	Versuchsaufbau und -durchführung	149
3.3.1	Thermische Analyse mit drei Thermoelementen	149
3.3.1.1	Verwendete Messtechnik und Dimensionierung der thermischen Analyse	149
3.3.1.2	Messwertaufbereitung	152
3.3.1.3	Untersuchte Stähle und experimentelles Vorgehen	153
3.3.2	Experimentelle Bestimmung der Warmrissneigung . .	154
3.3.2.1	Dimensionierung des Versuchsaufbaus	154
3.3.2.2	Untersuchte Stähle	156
3.4	Ergebnisse	159
3.4.1	Simulation	159
3.4.2	Bestimmung der Liquidustemperatur und des Erstarrungsbeginns	163
3.4.3	Bestimmung der Solidustemperatur und des Erstarrungsendes	168
3.4.4	Ermittlung des Festphasenanteils	170
3.4.5	Bestimmung des Dendritenkohärenzpunktes	172
3.4.6	Bestimmung der Warmrissneigung	175
4	Diskussion der Methodik	179
4.1	Einfluss von Cer auf das Primärgefüge von Stahl	179
4.2	Bestimmung der Warmrissneigung mittels thermischer Analyse	180
5	Zusammenfassung	183
	Abbildungsverzeichnis	187
	Tabellenverzeichnis	195
	Literaturverzeichnis	197
	Anhang	215

Verzeichnis verwendeter Variablen

In dieser Arbeit wurde die übliche internationale Notation verwendet, gängige deutsche Notationen sind zusätzlich in Klammern dargestellt.

Variable	Erklärung	Einheit
α (a)	Temperaturleitkoeffizient	m^2/s
a_i	Aktivität eines Stoffes i	-
A	(Ober-)fläche	m^2
A_1, A_2, A_3	Korrekturfaktoren	-
Bi	Biotzahl	-
c_i	Konzentration eines chem. Elements i	Gew. %
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
c_V	volumetrische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$
d	Dispersoiddurchmesser	μm
d_{Probe}	Probendicke	mm
d_0	Kapillarlänge	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
$\delta_{(hkl)_m}^{(hkl)_s}$	Gitterfehlpassung zwischen Schmelze und Substrat	%
e_i^j	Interaktionskoeffizient der Komponenten i und j	-
E	Energie	J
ε	Emissionsgrad	-
Gr_x	Grashof-Zahl an der Position x	-
η	dynamische Viskosität	$\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$
f	Einflussfaktor des Benetzungswinkels auf die heterogene Keimbildung	-
f_s	Festphasenanteil	-
F	Kraft	N
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
G	Gibbs-Energie	J
ΔG^0	Gibbs'sche Standardbildungsenergie	J
ΔG_K	Gibbs'sche Keimbildungsenergie	J
ΔG_K^*	Gibbs'sche Keimbildungsenergie eines sphärischen Keims	J
ΔG_O	Betrag Gibbs'schen Energie zur Bildung einer Grenzfläche	J
Δg_V	Spezifischer Betrag der Gibbs-Energie bei der Phasenumwandlung	J/cm^3
ΔG_V	Betrag freier Enthalpie bei der Phasenumwandlung	J
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
γ_i	Oberflächenaktivitätskoeffizient	-

Γ	Gibbs-Thomson Koeffizient	
Γ_i^0	Oberflächenkonzentration des gelösten Elementes i	-
hkl	Gitterparameter	-
$h(\alpha)$	Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2 \cdot K)$
H	Enthalpie	J
H_l	Enthalpie der Flüssigphase	J
H_s	Enthalpie der Festphase	J
$\Delta H^{l \rightarrow s}$	Betrag der Enthalpie bei der Phasenumwandlung	J
$\Delta H_m^{l \rightarrow s}$	Molare Schmelzenthalpie des reinen Metalls	J/mol
J	Stoffstromdichte	$kg/(m^2 \cdot s)$
K	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion	-
$k(\lambda)$	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m \cdot K)$
k_B	Boltzmann-Konstante	$W/(K^4 \cdot m^4)$
l_0	charakteristische Länge	m
l_D	Diffusionslänge	m
l	Länge	m
L	Länge des primären Dendritenarms	μm
L_m	gemessene Länge zur Bestimmung des SDAA	μm
λ_S	Wellenlänge der Phasengrenzfläche	-
λ_D	Dendritenarmabstand	μm
λ_1	primärer Dendritenarmabstand	μm
λ_2	sekundärer Dendritenarmabstand	μm
λ_3	tertiärer Dendritenarmabstand	μm
M	Molare Masse	g/mol
N	Anzahl der sekundären Dendritenarme	-
N_n	Anzahl der Cluster mit n Atomen	-
N_A	Avogadro-Konstante	mol^{-1}
\bar{Nu}	mittlere Nusselt-Zahl	-
ν	kinematische Viskosität	m^2/s
Pr	Prandtl-Zahl	-
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck der Komponente i	Pa
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m^2
$\dot{Q} = q$	Wärmestrom	$J/s \triangleq W$
Q	Wärmemenge	J
r	Radius	m
R	allgem. Gaskonstante $N_A \cdot k_B$	$J/(mol \cdot K)$
Ra	Rayleigh-Zahl	-
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Grenz-/Oberflächenspannung	mN/m
σ_B	Stefan-Boltzmann-Konstante	$W/(m^2 \cdot K^4)$

t_n	Haltezeit beim Lösungsglühen	min
T (ϑ)	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{Liq}	Liquidustemperatur	$^{\circ}\text{C}$
ΔT_k	konstitutionelle Unterkühlung	K
ΔT_r	Krümmungsunterkühlung	K
ΔT_t	thermische Unterkühlung	K
T_{EB}	Temperatur zum Erstarrungsbeginn	$^{\circ}\text{C}$
T_{EE}	Temperatur zum Erstarrungsende	$^{\circ}\text{C}$
Θ	Benetzungswinkel	$^{\circ}$
S	Entropie	J/K
S_l	Entropie der Flüssigphase	J/K
S_s	Entropie der Festphase	J/K
$\Delta S^{l \rightarrow s}$	Betrag der Entropie bei der Phasenumwandlung	J
$\Delta S_m^{l \rightarrow s}$	Molare Schmelzentropie des reinen Metalls	J/mol
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m^3
\bar{V}	molares Volumen	m^3/mol
W	Arbeit	J
x_i	Molenbruch	-
x, y, z	Ortskoordinaten	-

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Indizes

Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und Indizes lehnen sich an die gängige Literatur an. Um die Konsistenz zu wahren, sind jedoch Abweichungen hiervon möglich und diese nicht gesondert gekennzeichnet.

Die Phasenzuordnung von Elementen oder Verbindungen erfolgt in dieser Arbeit anhand der gängigen Notation. Dabei ist die Schlackephase mit (), die metallische Schmelze mit [] und die Gasphase mit { } gekennzeichnet.

abs.	absolutiert (chemisch gereinigt)
CSC	deutsch: Rissanfälligkeitskoeffizient/ englisch: cracking susceptibility coefficient Rissanfälligkeitskoeffizient
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Eut	Eutektische Temperatur ¹⁾
DCP	Dendritenkohärenzpunkt
het	heterogen
hom	homogen
K	Keimbildung
l	liquid/flüssiger Aggregatzustand
Liq	Liquidustemperatur ¹⁾
M	Metall
MM	Mischmetall (Enthält Cer, Lanthan, und weitere SE)
O	Oberfläche
Rek	Rekaleszenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	solid/fester Aggregatzustand
S	Substrat
SDAA	sekundärer Dendritenarmabstand
Sol	Solidustemperatur ¹⁾
SE	Seltene Erden
SG	Savitzky-Golay (Glättungsmethode)
TA	thermische Analyse
TC	englisch: Thermocouple/deutsch: Thermoelement
U	Umgebung
Ü	Überhitzung
V	Volumen
*	kritischer Keimradius

¹⁾im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn nicht anders angegeben

1 Einleitung und Problemstellung

Stahl ist einer der weltweit wichtigsten Konstruktionswerkstoffe und muss vielfältigen Anforderungen gerecht werden. Unterstützt von den Bestrebungen nach Leichtbau und höherer Effizienz wurde die Forschung und Entwicklung der letzten Jahrzehnte geprägt vom Wunsch immer höherer mechanischer und physikalisch-chemischer Werkstoffeigenschaften. Der gezielte Einsatz von Legierungselementen, aber auch die Steigerung des metallurgischen Reinheitsgrades, standen unter anderem deshalb im Fokus. Der hohe Gehalt an Legierungselementen und die geringe Zahl von Keimstellen führten jedoch zu einer Abnahme der immanent schlechten gießtechnologischen Eigenschaften des Stahls [Tut15, LDRe12].

Lösungsansätze zu diesem Problem verfolgen dafür sowohl prozesstechnische, als auch metallurgische Maßnahmen. Prozessseitig haben sich beispielsweise das elektromagnetische Rühren im Stranggussverfahren etabliert oder die Nutzung innovativer Gießverfahren, wie des horizontalen Bandgießens, vorangetrieben. Für den Stahlformguss sind solche Lösungen nur bedingt oder gar nicht einsetzbar. Dort sind Verbesserungen durch gezielte Simulation und die thermophysikalische Steuerung der Erstarrung erzielt worden. Als metallurgische Lösung hat sich zudem in den vergangenen Jahrzehnten die sogenannte Dispersoidmetallurgie entwickelt. Durch die gezielte Erzeugung oder die Zugabe von nichtmetallischen Einschlüssen, den sogenannten Dispersoiden, sollen Keimstellen für die Erstarrung zur Verfügung gestellt und dadurch das Erstarrungsgefüge gefeint werden [PZCe16, NGVe09].

Im Rahmen zahlreicher Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass Cerverbindungen potentiell als Dispersoide geeignet sind [And11, Nor09, Van04, Tut15]. Die Forschungsarbeiten haben sich dabei verschiedenen Aspekten dieses Themas gewidmet und näher untersucht. Der Fokus lag insbesondere auf der Erzeugung von geeigneten Vorlegierungen [Nor09], dem Einfluss auf die gießtechnologischen und mechanischen Eigenschaften [LMR⁺88] oder dem Vergleich mit anderen Dispersoiden [Tut12, GDZe17]. Kernannahme dieser Arbeiten ist, dass der Einfluss einer Cerzugabe auf die Erstarrung durch die Ausbildung von Dispersoiden erfolgt. Diese Annahme ist in Teilen aus den Erfahrungen abgeleitet, die bereits in der Kornfeinung von Aluminium- oder Eisengusslegierungen bestehen [ES99, BJS00].

Es hat sich herausgestellt, dass die im Labor erzielten und publizierten positiven Ergebnisse bei Stählen nur unzureichend auf industrielle Prozesse

zu übertragen sind [HHL16, VHKe11]. Zudem hat sich in einigen Versuchen gezeigt, dass in Abhängigkeit von den Randbedingungen oder der Legierungszusammensetzung auch eine Vergröberung des Korns eintreten kann [GDZe18]. Gängige Erklärungen auf Basis von Dispersoidkoagulation können zwar Abklingeffekte, jedoch keine Vergröberung des Gefüges erklären. Das lässt den Schluss zu, dass die Zusammenhänge und der Einfluss einer Schmelzebehandlung mit Cer auf die Erstarrung nicht ausreichend verstanden sind, um diese sicher auf einen industriellen Prozess übertragen zu können.

Darauf aufbauend ist die Arbeitshypothese entstanden, dass der Einfluss von Cer auf die Erstarrung nicht ausschließlich auf die erzeugten Dispersoide zurückzuführen ist. Vielmehr besteht die Annahme, dass das Cer auch in der gelösten Form, sowie durch die Reaktion mit anderen Elementen Einfluss auf die Erstarrung nimmt.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden simulative und experimentelle Untersuchungen dargestellt, die dazu beitragen sollen das Verständnis für die kornfeinenden Mechanismen bei einer Zugabe von Cer zu verbessern. Die dafür angewendeten Methoden sind thermodynamische Berechnungen, Gießversuche im Labor- und Industriemaßstab sowie Phasenfeldsimulationen.

Eine der wichtigsten Anforderungen an die gießtechnologischen Eigenschaften im Stahlguss ist eine geringe Warmrissneigung. Die Kornfeinung stellt zwar eine adäquate Methode dar, diese zu reduzieren, jedoch hat sich im Rahmen der Untersuchungen herausgestellt, dass die bekannten Methoden zur Quantifizierung der Warmrissneigung die Kornfeinung nur unzulänglich berücksichtigen [RDG99, MB05, DGG02, BCB09, Kp65]. Für Aluminiumlegierungen wird seit mehreren Jahren die thermische Erstarrungsanalyse zur Bestimmung verschiedener gießtechnologischer Eigenschaften verwendet [Ste15a]. Unter anderem wird durch die Bestimmung des sogenannten Dendritenkohärenzpunkts eine Vorhersage der Warmrissneigung unter Berücksichtigung der Kornfeinung ermöglicht [CZe07, Zak16]. Dies konnte bisher nur bedingt auf Stahl übertragen werden [LR11].

Aus diesem Grund werden im zweiten Teil dieser Arbeit Untersuchungen vorgestellt, die auf bekannten experimentellen Versuchsaufbauten zur Bestimmung der Warmrissneigung basieren und mit Ergebnissen aus der thermischen Erstarrungsanalyse kombiniert werden. Unter Zuhilfenahme von Erstarrungssimulationen werden so die Möglichkeiten zur Quantifizierung der Warmrissneigung durch die thermische Analyse aufgezeigt.

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

Das Ziel der Dispersoidmetallurgie ist die Kornfeinung des aus der Erstarrung resultierenden Primärgefüges. Dieses trägt zu einem wesentlichen Teil zur Gefüge- und Eigenschaftsbildung des Stahls bei. Abweichend hiervon wird in weiten Teilen der Literatur der Begriff Kornfeinung synonym für die Feinung des Sekundärgefüges verwendet. Das Sekundärgefüge entsteht, im Gegensatz zum Primärgefüge, durch die im Stahl ablaufenden Festphasenumwandlungen ohne Wechsel des Aggregatzustandes. Es hat einen elementaren Einfluss auf die Eigenschaften des Stahls, soll jedoch in dieser Arbeit nicht näher berücksichtigt werden.

Um die Auswirkung einer Zugabe von Cer darstellen und interpretieren zu können, werden zunächst auf Basis der bekannten Literatur die Grundlagen der Erstarrung von Stahl erläutert und die bekannten Ergebnisse zur Kornfeinung mit Cer dargestellt. Darauf aufbauend wird eine Methodik zur Untersuchung des kornfeinenden Effekts von Cer entwickelt. Abschließend erfolgt eine Darstellung und Interpretation der simulativ und experimentell ermittelten Ergebnisse sowie deren Einordnung in den wissenschaftlichen Kontext.

2.1 Die Grundlagen der Erstarrung

Technische Legierungen erstarren in der Regel kristallin und weisen geordnete Strukturen auf. Die entstehenden Kristalle sind in ihrer Gitterstruktur unterschiedlich zueinander ausgerichtet und in ihrer Größe verschieden. Neben der Zusammensetzung wird das Kristallwachstum maßgeblich durch die Erstarrungsbedingungen beeinflusst, welche sich aus den thermophysikalischen Parametern wie Temperaturleitfähigkeit und Wärmekapazität des Form- und Gusswerkstoffs sowie den Wärmeübergangskoeffizienten zusammensetzen. Diese können durch unterschiedliche Gießverfahren, die Gießtemperatur und die verwendeten Kühlmethoden gesteuert werden. Aus diesem Grund werden die einzelnen Abschnitte der Erstarrung und die jeweiligen Einflussfaktoren in diesem Kapitel beginnend mit der Keimbildung, über das Wachstum, bis zum Ende der Erstarrung näher dargelegt, um am Schluss die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zu diskutieren.

2.1.1 Keimbildung

Die Erstarrung beginnt mit der Keimbildung. Diese ist möglich, sobald die temperaturabhängige freie Gibbs'sche Enthalpie der flüssigen Phase G_l gleich der festen Phase G_s ist (Gleichung (2.1)). Die Gleichgewichtstemperatur, bei der dies der Fall ist, wird als Liquidustemperatur T_{Liq} bezeichnet (siehe Gleichung (2.2)). Ist die Temperatur höher, finden keine Erstarrungsvorgänge statt, liegt sie darunter, ist die Festphase stabil.

$$G_l(T_{Liq}) = G_s(T_{Liq}) \quad (2.1)$$

$$H_l - T_{Liq}S_l = H_s - T_{Liq}S_s \quad (2.2)$$

$$\Delta G_V = \Delta G^{l \rightarrow s} = \Delta H^{l \rightarrow s} - T_{Liq} \Delta S^{l \rightarrow s} = 0 \quad (2.3)$$

Die Bildung einer geordneten neuen Phase innerhalb eines einphasigen ungeordneten Systems führt zur Entstehung der Phasengrenzfläche fest-flüssig. Die dafür aufzubringende Keimbildungsenthalpie ΔG_K muss durch eine Aktivierungsenergie zur Verfügung gestellt werden. Geeignet hierfür ist eine ausreichende Unterkühlung der Schmelze unter die Liquidustemperatur. Der Enthalpiebetrag ΔG_V aus Gleichung (2.3) wird durch die Unterkühlung unter die Liquidustemperatur negativ. Ist der Betrag gleich der notwendigen Keimbildungsenthalpie, findet stabiles Kristallwachstum statt. Dieser Vorgang der homogenen Keimbildung wird in Abschnitt 2.1.1.1 (S. 5) näher erläutert [KF86].

In technischen Einsatzgebieten werden im Allgemeinen keine reinen Metalle, sondern Legierungen eingesetzt. Die stochastische Variation der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Schmelze führt zu einem Sonderfall der homogenen Keimbildung. Diese wird in Abschnitt 2.1.1.2 (S. 8) kurz dargestellt und von den anderen Arten der Keimbildung abgegrenzt.

Die Keimbildungsenthalpie kann zusätzlich durch die Anwesenheit einer phasenfremden Oberfläche, einem sogenannten Fremdsupstrat, verringert werden. Dadurch kann bereits bei einer deutlich geringeren Unterkühlung der Schmelze die nötige Keimbildungsenthalpie aufgebracht und stabiles Kristallwachstum ermöglicht werden. Die Ursachen wie auch Bilanzierung der Enthalpieanteile und die resultierende Unterkühlung sind in der Literatur dargelegt und vollumfänglich erklärt (u.a. [Fro09]; [HM18b]). Auf Basis dessen sollen die für die Untersuchung des Einflusses von Cer auf die Primärphasenentstehung wesentlichen Zusammenhänge dargestellt werden, um so eine geeignete Interpretation der Versuchsergebnisse vornehmen zu können.

2.1.1.1 Homogene Keimbildung

Die Keimbildungsenthalpie ΔG_K für die homogene Keimbildung ergibt sich aus dem Betrag der freien Enthalpie zur Bildung einer Grenzfläche ΔG_O abzüglich des Betrags der freien Enthalpie ΔG_V , die durch die Phasenumwandlung frei wird (Gleichung (2.4)). G_O ist dabei eine Funktion der Grenzflächenspannung σ und der Fläche A nach Gleichung (2.5).

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_O \quad (2.4)$$

$$= V\Delta g_V + A\sigma \quad (2.5)$$

Für die Keimbildungsenthalpie ΔG_K^* eines sphärischen Keims in einer Schmelze ergibt sich für $T < T_{\text{Liq}}$ somit:

$$\Delta G_K^* = \Delta g_V^* \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) ist zu entnehmen, dass ΔG_V^* mit der dritten Potenz und ΔG_O^* lediglich in zweiter Potenz wächst. Des Weiteren nimmt ΔG_V^* unterhalb von Liquidustemperatur negative und ΔG_O^* positive Werte an. Der Zusammenhang ist graphisch in Abbildung 2.1 b) dargestellt. Während der Enthalpiebetrag der Oberfläche ΔG_O^* zu einem Anstieg der Enthalpie ΔG_K^* führt, fällt die Kurve durch ΔG_V ab dem kritischen Keimradius r_1^* . Erhöht sich die Unterkühlung führt dies zu einer Verschiebung des kritischen Keimradius r_1^* zu kleineren Radien r_2^* . Ist der Radius der Festphase größer als r^* , wird diese als Keim bezeichnet, Partikel kleinerer Radien sind Cluster.

Unter Verwendung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik ergibt sich für den kritischen Keimradius r^* nach Gleichung (2.7) mit $\left(\frac{\partial G_K}{\partial r}\right)_{r=r^*}$ und für die Keimbildungsenthalpie ΔG_K^* für die Bildung eines sphärischen Keims Gleichung (2.8) und für einen allgemeinen dreidimensionalen Körper Gleichung (2.9) [FÄ06].

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_V} \quad (2.7)$$

$$\Delta G_K^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta g_V)^2} \quad (2.8)$$

$$= \left[\frac{V(-\Delta g_V)}{V_V} \right] + \sigma A \quad (2.9)$$

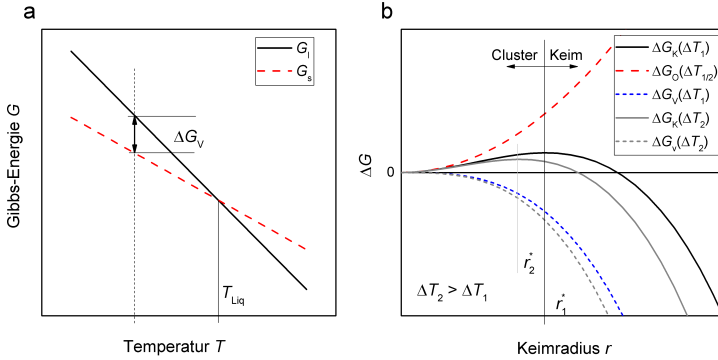


Abbildung 2.1: Qualitativer Verlauf a) der freien Enthalpie für die feste und flüssige Phase in Abhängigkeit von der Temperatur und b) der Gibbs'schen Keimbildungsenergie ΔG_K in Abhängigkeit vom Keimradius

Für reine Metalle lässt sich der Term Δg_V mit Hilfe thermodynamischer Daten wie folgt beschreiben:

$$\Delta g_V = \frac{(T_{\text{Liq}} - T)}{T_{\text{Liq}}} (-\Delta H_m^{s \rightarrow l}) \quad (2.10)$$

Damit lässt sich die benötigte Keimbildungsenthalpie in Abhängigkeit von der Unterkühlung ermitteln, wobei r^* sich diametral zum Betrag der Unterkühlung verhält (siehe auch Abbildung 2.1 b), S. 6). Bei Liquidustemperatur wird der kritische Keimradius unendlich groß, da $\Delta G_V = 0$ ist, siehe Gleichung (2.7).

Neben der reinen energetischen Betrachtung ist die Erstarrung zusätzlich noch unter statistischen Gesichtspunkten zu betrachten. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung sind die Atome in einer unendlich ausgedehnten Schmelze stochastisch verteilt. Das führt dazu, dass der Abstand zwischen den Atomen lokal vom Gleichgewichtsabstand aus anziehenden und abstoßenden atomaren Bindungskräften abweicht. Dadurch entstehen sogenannte Cluster, die lediglich aus wenigen Atomen bestehen, mit anderen Atomen wechselwirken, sich auflösen und von Neuem entstehen können. Diese stellen allerdings keine wachstumsfähigen Keime dar. Mit abnehmender Temperatur verringert sich auch die kinetische Energie der Atome, wodurch einige dieser kleinen Cluster „überleben“, wachsen und einen kritischen Keimradi-

us überschreiten können. Diese Cluster werden ab diesem Punkt als Keime bezeichnet und wachsen aufgrund ihrer niedrigeren freien Gibbs-Energie G weiter (vgl. Abbildung 2.1, S. 6). Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Clusters N_n mit n Atomen lässt sich mit Hilfe der Boltzmannkonstante k_B beschreiben. Für die Gesamtzahl N^* der Cluster kritischer Größe ergibt sich Gleichung (2.11) und für die Annahme, dass ein Keim mit dem Radius r^* die Kristallisation auslöst, ergibt sich nach [HM18a] und Gleichung (2.12) für reines Eisen $\Delta G_K^* = 55 k_B T^*$.

$$N^* = N_n \exp(-\Delta G_K^*(n)/k_B T) \quad (2.11)$$

$$\ln 1 = \ln N_n - \Delta G_K^*/k_B T \quad (2.12)$$

Aus den dargelegten Zusammenhängen ergibt sich, dass homogene Keimbildung nur bei Unterkühlung unter die Liquidustemperatur T_{Liq} stattfinden kann. Untersuchungen haben gezeigt, dass die maximale Unterkühlung von reinen Metallen sich als Funktion der Schmelz- bzw. Liquidustemperatur mit $\Delta T = 0,2 \cdot T_{\text{Liq}}$ beschreiben lässt [HM18a]. Für reines Eisen ergibt sich somit ein Wert von ca. 360 K. Dieser Wert ist für technische Erstarrungsvorgänge nicht relevant, da die dargelegten Zusammenhänge uneingeschränkt nur für reine Metalle gelten. Es lässt sich jedoch damit der kritische Keimradius für Eisen berechnen:

$$r_{\text{Fe}}^* = \frac{2\sigma_{\text{Fe}} T_{\text{Liq}}}{\Delta T H_{s \rightarrow l}} \cdot \bar{V} = 9,76 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad (2.13)$$

mit

$$T_{\text{Liq}} = 1809 \text{ K}$$

$$\sigma_{\text{Fe}} = 1890 \text{ mJ/m}^2$$

$$H_{s \rightarrow l} = 13,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\bar{V} = 7,09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Technische Werkstoffe hingegen sind in der Regel Legierungen verschiedener Metalle oder enthalten geringe Mengen von Fremdatomen. In diesen Schmelzen können nur deutlich geringere Unterkühlungen gemessen werden. In technischen Prozessen ist deshalb nicht mit homogener Keimbildung zu rechnen. Der Einfluss der Legierungselemente soll daher im folgenden Kapitel dargelegt wird.

2.1.1.2 Homogene Keimbildung in Legierungen

Während die Beschreibung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines stabilen Keims in Gleichung (2.12) lediglich eine Funktion der Temperatur ist, so ist für die Keimbildung in Legierungen noch die statistische Verteilung der Atome in der Schmelze zu berücksichtigen. Dies führt dazu, dass die Liquidustemperatur und die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der lokalen Zusammensetzung im Raum verschieden sind. Dadurch ändert sich lokal die Unterkühlung der Schmelze, wodurch die Wahrscheinlichkeit für eine Keimbildung erhöht wird.

Die homogene Keimbildung in Legierungen stellt damit einen Sonderfall dar, in dem sich Temperatur- und Konzentrationsfeld überlagern. Sie ist ebenso wie die homogene Keimbildung in reinen Metallen ein intrinsischer Prozess, der sich jedoch in Teilen mit der heterogenen Keimbildung deckt, da der entstehende Keim von der mittleren Zusammensetzung verschieden ist. Da jedoch keine dem erstarrenden Material artfremde Oberfläche in Erscheinung tritt, ist sie der homogenen Keimbildung zuzuordnen [FÄ06].

Die heterogene Elementverteilung in einer Schmelze führt dazu, dass der kritische Keimradius lokal deutlich kleiner sein kann und dadurch eine homogene Keimbildung in technischen Gieß- und Erstarrungsprozessen möglich wird. In Gusseisenschmelzen wird dies gezielt genutzt, um eine feinverteilte, stabile Graphitausscheidung zu ermöglichen. Dazu wird SiC in die Schmelze gegeben, welches während des Auflösungsprozesses lokal den Anteil von Silizium und Kohlenstoff in der Schmelze erhöht. Gleichzeitig kann SiC selbst auch als Keim dienen, an dem das Graphitwachstum beginnt [Fre85]. Diese Wirkung hat auch Cer in Stahlschmelzen, das als Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel ebenfalls kornfeinend wirkt [VWKG01].

2.1.1.3 Heterogene Keimbildung

Bei der heterogenen Keimbildung wird durch eine fremde Oberfläche in der Schmelze die Keimbildungsenthalpie ΔG_K verringert. In Abbildung 2.2 ist dies schematisch dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass sich der Anteil der Grenzfläche fest-flüssig, ebenso wie das Volumen des Clusters mit zunehmender Benetzung von links nach rechts verringert. Gleichzeitig ist erkennbar, dass der kritische Keimradius r^* , unabhängig vom Benetzungswinkel Θ , gleich ist.

Die Verringerung des Clustervolumens und der -oberfläche führt beispielsweise für einen Benetzungswinkel von 90° dazu, dass $\Delta G_{K(90^\circ)}^* = 0,5 \cdot \Delta G_K^*$

ist. Die notwendige Unterkühlung für die Bildung eines Keims wird dadurch ebenfalls halbiert.

Der Bildausschnitt in Abbildung 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen den Grenzflächenspannungen der verschiedenen Phasen. Aufgrund des Kräftegleichgewichts muss gelten $|\sigma_{LS}| + |\sigma_{KS}| + |\sigma_{KL}| = 0$. Die Grenzflächenspannungen sind somit direkt voneinander abhängig.

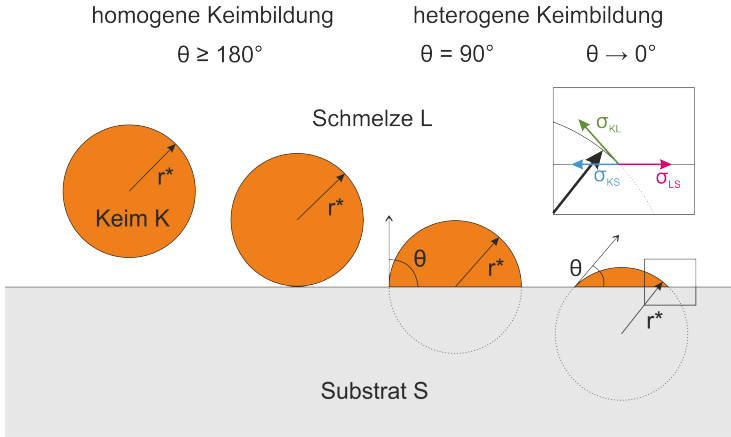


Abbildung 2.2: Einfluss der Benetzbarkeit auf die heterogene Keimbildung

Für die heterogene Keimbildungsenthalpie $\Delta G_{K,het}$ ergibt sich als Funktion des Benetzungswinkels Θ Gleichung (2.14). Wie sich f in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel verhält, ist im Anhang in Abbildung 5.6 graphisch dargestellt.

$$\Delta G_{K,het} = \Delta G_{K,hom} \cdot f = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_V)^2} \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (2.14)$$

Durch die Beeinflussung der Keimbildung durch eine zusätzliche Oberfläche ist diese Form der Erstarrung als extrinsisch zu bezeichnen. Als Oberflächen stehen in technischen Systemen zum Beispiel Tiegel- und Kokillenwände oder auch nichtmetallische Einschlüsse zur Verfügung, die bei optimaler Benetzung eine Erstarrung beinahe ohne Unterkühlung zulassen. Wird die heterogene Keimbildung gezielt durch die Zugabe von Fremdsubstrat in die Schmelze gefördert, wird der Vorgang als Kornfeinung und die erzeugten Partikel als Dispersoide bezeichnet.

Aus der Literatur sind zahlreiche Elemente bzw. deren Verbindungen bekannt, die als Dispersoide für Stahl geeignet sind. Grundlegende chemisch-physikalische Anforderungen an Dispersoide für den Einsatz in Stahl sind [BA16, Tho71]:

- Hohe thermodynamische Stabilität bei der Erstarrungstemperatur
- Geringe Gitterfehlpassung zum δ -Ferrit oder Austenit
- Geringe Grenzflächenenergie des Dispersoids gegenüber dem Kristall
- Gute Benetzbarkeit der Dispersoidoberfläche durch die Schmelze

Als thermodynamisch stabile Dispersoide eignen sich in Stählen nichtmetallische Verbindungen wie Oxide, Sulfide, Karbide und Nitride sowie deren Mischverbindungen. Zahlreiche dieser Verbindungen sind aufgrund ihrer Stabilität für die Verwendung in Stahlschmelzen potentiell geeignet, da sie bei Schmelztemperatur weder reduziert noch oxidiert werden, ihre Gestalt oder eine andere der geforderten Eigenschaften verlieren [And11].

Eine weitere Anforderung ist die sogenannte Gitterfehlpassung δ_{hkl} . Diese beschreibt, wie stark das Kristallgitter des erstarrenden Metalls, in diesem Fall Eisen als Austenit oder δ -Ferrit, vom Gitter des Dispersoids abweicht [Bra70]. Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 2.3 dargestellt. Auf der linken Seite ($\delta_{hkl} = 0\%$) ist zu sehen, wie die gleichen Gitterkonstanten von Metall und Dispersoid trotz unterschiedlicher Atomradien zu einer symmetrischen Fortsetzung der Gitterstruktur führen. Im Gegensatz dazu führen Unterschiede in den Gitterparametern ($\delta_{hkl} > 0\%$) zu einer Verzerrung des Gitters, die mit einem erhöhten Energieaufwand zur Grenzflächenbildung verbunden ist und die heterogene Keimbildung erschwert. Daraus wird deutlich, dass eine geringe Gitterfehlpassung mit einer geringen Grenzflächenenergie und einer guten Benetzbarkeit einhergeht.

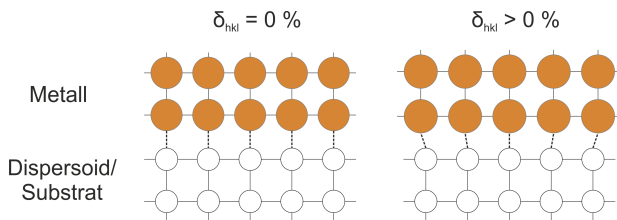


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Gitterfehlpassung

Die Gitterfehlpassung zwischen Dispersoid und Austenit oder δ -Ferrit lässt sich mathematisch aus den Gitterparametern nach dem Modell zweier ebener Flächen von BRAMFITT nach Gleichung (2.15) ermitteln. BRAMFITT hat dabei festgestellt, dass Dispersoide mit einer Gitterfehlpassung kleiner als 12 % zur erstarrenden Festphase eine feinere Primär- und Sekundärstruktur begünstigen [Bra70].

$$\delta_{(hkl)_M}^{(hkl)_S} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{3} \left[\frac{\left| \left(d_{[uvw]_S^i} \cos \Theta \right) - d_{[uvw]_M^i} \right|}{d_{[uvw]_M^i}} \right] \cdot 100 \quad (2.15)$$

mit

$(hkl)_M$ der Gitterebene des Metalls

$(hkl)_S$ der Gitterebene des Substrates

$[uvw]_M^i$ Gitterausrichtung von $(hkl)_M$

$[uvw]_S^i$ Gitterausrichtung von $(hkl)_S$

$d_{[uvw]_M^i}$ Atomabstand entlang $[uvw]_M^i$

$d_{[uvw]_S^i}$ Atomabstand entlang $[uvw]_S^i$

Θ dem Winkel zwischen $[uvw]_M^i$ und $[uvw]_S^i$

Der Kohlenstoffgehalt des Stahls kann bei der Berechnung der Gitterfehlpassung vernachlässigt werden. Im Ferrit hat Kohlenstoff keinen signifikanten Einfluss auf die Gitterkonstante und im Austenit wächst die Gitterkonstante zwar von 0 auf 0,3 Gew.% C um 2,7 %, jedoch nimmt im gleichen Zug die thermische Ausdehnung ab, wodurch der Einfluss des Kohlenstoffgehalts bei Liquidustemperatur vernachlässigt werden kann [OBTe93].

Die Wirksamkeit des Dispersoids für eine Kornfeinung kann anhand der gemessenen Unterkühlung ermittelt werden. Dies wurde von AKSELSEN et al. für verschiedene nichtmetallische Verbindungen in reinem Eisen untersucht und ist Abbildung 2.4 dargestellt [AVG99]. Es ist zu entnehmen, dass die Unterkühlung der Schmelze mit der Gitterfehlpassung des Substrats ansteigt. Für eine Kornfeinung sind folglich Substrate besonders geeignet, die die Unterkühlung möglichst stark herabsetzen.

2.1.2 Keimwachstum

Sobald ein Keim den kritischen Keimradius überschritten hat - unabhängig davon ob homogen oder heterogen - beginnt das Keimwachstum. Dieses ist geprägt durch einen kontinuierlichen Massen- und Wärmetransport an der

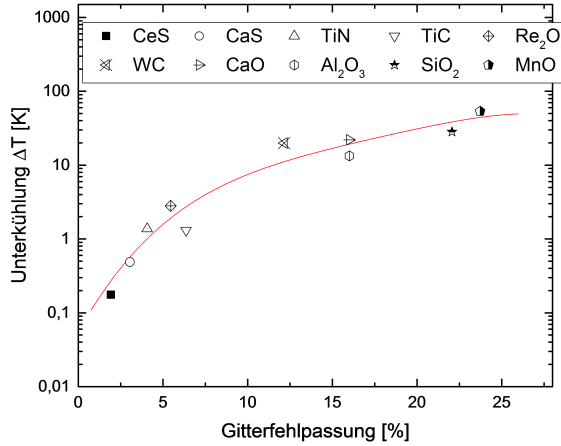


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Unterkühlung von der Gitterfehlpassung in reinem Eisen [AVG99]; Re₂O₃: Oxide der Seltene Erden

Phasengrenzschicht. Die mathematische Beschreibung dieser zeitabhängigen Transportprozesse in Abhängigkeit von der Position z für ein finites Volumen V verdeutlicht dieses Problem und lässt sich anhand des Konzentrations- und Temperaturfelds unter Vernachlässigung der Konvektion an der Erstarrungsfront mit der Konzentration c_1^i der Komponente i in der Flüssigphase, sowie der Temperatur in der Flüssig-/Festphase $T_{1/s}$, wie folgt beschreiben [MS64]:

$$\nabla^2 c_1^i + (V/D^i) \partial c_1^i / \partial z = 0 \quad (2.16)$$

$$\nabla^2 T_1 + (V/\alpha_1) \partial T_1 / \partial z = 0 \quad (2.17)$$

$$\nabla^2 T_s + (V/\alpha_s) \partial T_s / \partial z = 0 \quad (2.18)$$

Das Voranschreiten der Erstarrungsfront ist demnach abhängig von der Temperaturleitfähigkeit α und dem Diffusionskoeffizienten D . Da diese Größen unabhängig voneinander sind, können lokale Inhomogenitäten im Konzentrations- und Temperaturfeld entstehen, die zu einer Destabilisierung der Phasengrenzfläche führen, wodurch die Erstarrungsfront texturiert voranschreitet und sogenannte Dendriten entstehen können. Der Einfluss des Temperaturfeldes auf die Ausbildung der Erstarrungsfront ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass ein positiver Temperatur- oder Konzentrationsgradient die Grenzfläche stabilisiert und ein negativer Gradient das Gegenteil bewirkt. Die

Stabilisation der Erstarrungsfront führt zu planarem Wachstum. Eine destabilisierte Erstarrungsfront bildet Auswölbungen in regelmäßigen Abständen, wodurch eine texturierte Erstarrungsfront entsteht. Eine genaue Beschreibung der Vorgänge an der Grenzfläche erfolgt im Verlauf dieses Kapitels.

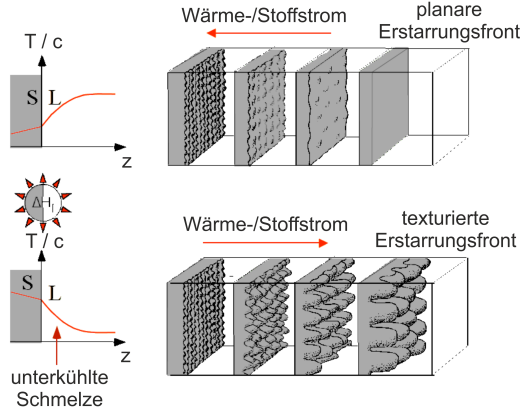


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Erstarrungsmorphologie vom Temperatur- und Konzentrationsfeld; bearbeitet nach [HM18a]

Die Texturierung der Phasengrenzfläche ist von MULLINS et al. bereits 1964 auf Basis einer sinusförmigen Ausprägung der Grenzfläche fest-flüssig beschrieben worden. Unter Verwendung weiterer Randbedingungen kann damit ein Modell der dendritischen Erstarrungsfront modelliert sowie ein Stabilitätskriterium entwickelt werden. Neben der Unterkühlung sowie der Erstarrungsgeschwindigkeit ist die Grenzflächenenergie in Form des GIBBS-THOMSON Koeffizienten Γ entscheidend [HL96]. Dieser beschreibt nach Gleichung (2.19) die Änderung der Unterkühlung ΔT_r aufgrund der Krümmung der Oberfläche mit dem Radius r für eine halbkugelige Struktur gegenüber einer planaren Oberfläche.

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (2.19)$$

Abgeleitet aus diesen Annahmen wurde ein Modell nach Gleichung (2.20) entwickelt, das die Einflussgrößen auf die Instabilität der Phasengrenzschicht für dendritisches Wachstum beschreibt. LANGER et al. bestimmen dafür

das Stabilitätskriterium für die minimale Wellenlänge λ_S der sinusförmigen Ausprägung [LMK77].

$$\lambda_S = 2\pi(l_D d_0)^{1/2} \quad (2.20)$$

mit

$l_D = 2D/v$ der Diffusionslänge

v der Wachstumsgeschwindigkeit

d_0 der Kapillarlänge

Die Kapillarlänge d_0 ist dabei abhängig vom thermischen Zustand $T_1\sigma/(\Delta T)\Delta H_{1\rightarrow s}$ mit der Oberflächenspannung σ , der latenten Wärme $\Delta H_{1\rightarrow s}$, der Temperatur der Schmelze T_1 und der Unterkühlung ΔT . Daraus folgt, dass mit der Erhöhung der Grenzflächenspannung die Wellenlänge steigt sowie mit Zunahme der Unterkühlung sinkt.

Da die Texturierung sich nicht nur in z-Richtung ausbreiten kann, verzweigen sich die in Abbildung 2.5 dargestellten Arme in weitere Raumrichtungen. Dadurch entstehen sogenannte Dendriten. Diese sind schematisch im zweidimensionalen Schnitt in Abbildung 2.6 dargestellt. Die regelmäßige sinusförmige Struktur in die jeweilige Raumrichtung erlaubt es, die Dendriten anhand ihrer Armabstände zu charakterisieren. Diese werden dabei als primäre, sekundäre und tertiäre Dendritenarme bezeichnet. Insbesondere anhand des sekundären Dendritenarmabstandes (SDAA) λ_2 lassen sich in metallographischen Gefügebildern die Erstarrungsbedingungen rekonstruieren.

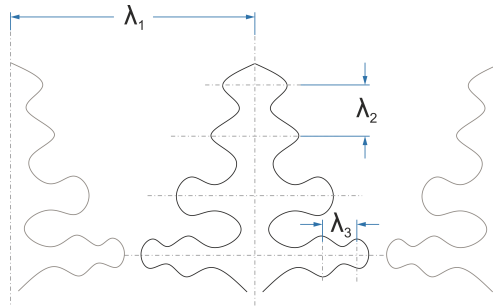


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung zur Struktur von Dendriten und des primären (λ_1), sekundären (λ_2) und tertiären (λ_3) Dendritenarmabstands

Aufbauend auf dieser Basis sollen in den folgenden Abschnitten die zugrunde liegenden Wärme- und Stofftransportvorgänge an der Phasengrenzschicht

sowie die Auswirkungen auf die Gefügemorphologie dargestellt werden. Daraus abgeleitet wird das metallurgische Potential für eine gezielte Steuerung der Erstarrung. Dafür soll zunächst eine Darstellung des Wärme- und Stofftransports im Abschnitt 2.1.2.1 erfolgen, worauf aufbauend die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront kurz dargelegt und der Einfluss von Seigerungen und der Grenzflächenenergie beschrieben wird. Abschließend erfolgt eine Darstellung des makroskopischen Gefüges in Stählen, die unter technischen Bedingungen erstarrt sind. Dies schließt eine Erläuterung der Bedeutung des Primärgefüges für die mechanischen und gießtechnologischen Eigenschaften des Gusswerkstoffs mit ein.

2.1.2.1 Unterkühlung

Wie im Kapitel 2.1.1 dargestellt, ist für den Phasenübergang eine Unterkühlung der Schmelze zwingend notwendig. Diese ist direkt abhängig von den auftretenden Stoff- und Wärmetransportvorgängen und der Entstehung von latenter Wärme. Aus diesem komplexen Zusammenhang ergeben sich voneinander getrennt zu betrachtende und teilweise unabhängige Arten der Unterkühlung, die alle direkten Einfluss auf die Erstarrung haben [Pet11, HM18c].

Die Gesamtunterkühlung ΔT für Legierungen bei Annahme eines lokalen Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche setzt sich aus der *thermischen* ΔT_t , der *konstitutionellen Unterkühlung* ΔT_k und der *Krümmungsunterkühlung* ΔT_r nach Gleichung (2.21) zusammen.

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_k + \Delta T_r \quad (2.21)$$

Im folgenden werden die einzelnen Beträge, die zur Gesamtunterkühlung beitragen, getrennt voneinander dargestellt.

Wie bereits in Abbildung 2.5 angedeutet, können bei der Erstarrung grundlegend zwei verschiedene Zustände unterschieden werden, die in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt sind. Den Fall a), den der gerichteten Erstarrung mit positivem Temperaturgradienten und einer Abfuhr der latenten Wärme über die erstarrte Phase, und den Fall b), den der ungerichteten Erstarrung mit negativem Temperaturgradienten und einer Wärmeabfuhr in die Schmelze. In technisch erstarrten Legierungen zeigt sich dies durch das Auftreten von exogenem und endogenem Gefüge [Pet11].

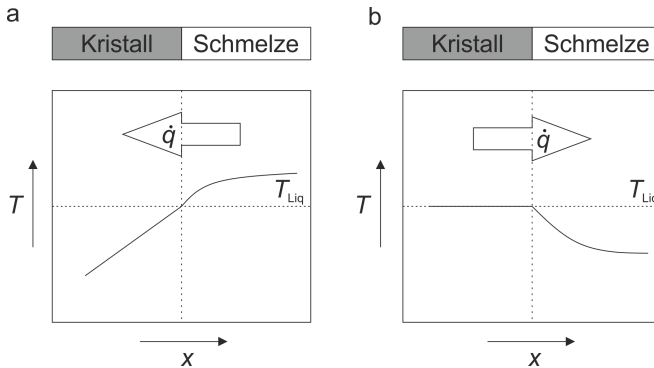


Abbildung 2.7: Wärmefluss bei der Erstarrung; a) exogen mit positivem und b) endogen mit negativem Temperaturgradienten

Während ein positiver Temperaturgradient zu einem planaren Voranschreiten der Erstarrungsfront führt, neigt die Erstarrungsfront bei negativem Temperaturgradienten zur Destabilisierung, da die Unterkühlung der Schmelze mit der Entfernung von der Erstarrungsfront zunimmt. Diese dargestellte Unterkühlung, die auch als wesentliche Größe bei der homogenen Keimbildung betrachtet, wird als *thermische Unterkühlung* ΔT_t bezeichnet. Die thermische Unterkühlung ist in der Regel messtechnisch direkt zugänglich und kann, wie in Kapitel 2.1.1.1 dargestellt, mehrere hundert Kelvin betragen. In der thermischen Analyse von Gusseisen oder Aluminium wird dieser Wert zur Bestimmung verschiedener Werkstoffeigenschaften genutzt (siehe auch Kapitel 3, S. 123).

Legierungen weisen im Gegensatz zu reinen Metallen Mischungslücken auf, in denen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung sowohl eine feste als auch eine flüssige Phase gleichzeitig vorhanden sind. Das führt dazu, dass der erstarrende Festkörper eine von der flüssigen Phase verschiedene Zusammensetzung aufweist, dargestellt in Abbildung 2.8 a). Die dabei übertragende Wärmemenge Q , resultierend aus dem Temperaturprofil (Abbildung 2.8 b)), führt zu einer Wärmestromdichte \dot{q} mit der Wärmeleitfähigkeit k nach Gleichung (2.22).

$$\dot{q} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.22)$$

Diese überlagert sich in gleicher Form mit der vom Diffusionskoeffizienten D und der Stoffmengenkonzentration c abhängigen Stoffstromdichte J . Diese lautet nach dem ersten FICK'SCHEN Gesetz:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.23)$$

Die diffusionsabhängige Stoffstromdichte $J_{y;l}$ in der Schmelze und im Kristall $J_{y;s}$ führt in Verbindung mit der Mischungslücke von Mehrstoffsystemen zu einem unstetigen Konzentrationsprofil in der Phasengrenzschicht (Abbildung 2.8 c)). Daraus resultiert eine von der lokalen Zusammensetzung abhängige Liquidustemperatur T_{Liq} (Abbildung 2.8 d)). Beim Vergleich dieser mit dem aus dem Wärmestrom bedingten Temperaturprofil (Abbildung 2.8 b)), kann sich eine unterkühlte Schmelze vor der Phasengrenzschicht ergeben. Diese Form der Unterkühlung wird als *konstitutionelle Unterkühlung* ΔT_k bezeichnet.

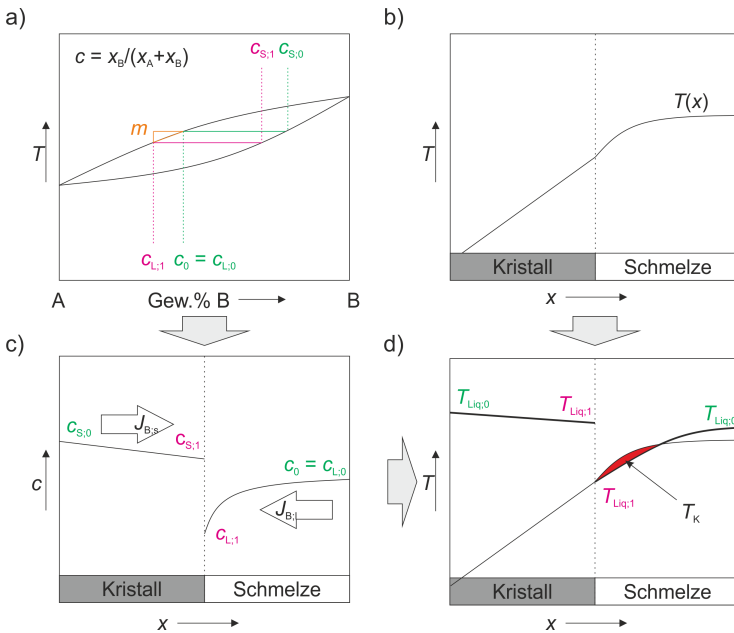


Abbildung 2.8: Einfluss von Temperatur- und Konzentrationsprofil auf die konstitutionelle Unterkühlung bei positivem Temperaturgradienten; a) Zweistoffsystem, b) Temperaturprofil, c) Konzentrationsprofil, d) Liquidustemperaturprofil

Im allgemeinen gilt, dass konstitutionelle Unterkühlung auftritt, wenn der Temperaturgradient kleiner als der Gradient der Liquidustemperatur auf Basis des Konzentrationsgradienten ist. Dieser ist an der Steigung m im zugrundeliegenden Phasendiagramm an der Liquiduslinie abzulesen (Abbildung 2.8 a)). Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (2.24) formuliert und zeigt auf, dass eine starke Kühlung bzw. Wärmeabfuhr mit einem hohen Temperaturgradient einhergeht und konstitutionelle Unterkühlung vermeidet. Dieses ist auch durch niedrige Gießtemperaturen erreichbar.

$$\frac{\partial T}{\partial x} < -m \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.24)$$

Die konstitutionelle Unterkühlung, die in Abbildung 2.8 d) als rote Fläche gekennzeichnet ist, führt zu einer Destabilisierung der Phasengrenzschicht auch bei positivem Temperaturgradienten. Ein lokales „Vorausseilen“ der Erstarrungsfront und damit eine Abweichung vom planaren Wachstum wird dadurch möglich. Eine Destabilisierung der Erstarrungsfront aufgrund konstitutioneller Unterkühlung kann ausschließlich durch eine Erhöhung des Temperaturgradienten verringert werden (siehe auch Abbildung 5.3 im Anhang auf S. 216). Im Falle eines negativen Temperaturgradienten bedeutet das jedoch eine stärkere thermische Unterkühlung, die ebenfalls zur Destabilisierung der Phasengrenze führt.

Die bisher dargelegte idealisierte Betrachtung der Phasengrenze zur Erläuterung der thermischen und konstitutionellen Unterkühlung hat eine ebene Erstarrungsfront als Annahme. Die Ausbildung von Dendriten an der Phasengrenzschicht führt jedoch zu einem lokal veränderten Verhältnis von Oberfläche und Volumen, mit der daraus folgenden Erhöhung der Grenzflächenenergie, wie es für die Keimbildung in Abschnitt 2.1.1 dargelegt ist.

Durch die Krümmung der Oberfläche erhöht sich die Gibbs-Energie der Festphase ΔG_s , was zu einer Absenkung der Erstarrungstemperatur führt (vergleiche auch Abbildung 2.1). Die daraus resultierende Unterkühlung wird als *Krümmungsunterkühlung* ΔT_r bezeichnet und lässt sich mit dem GIBBS-THOMSON-Koeffizienten Γ nach Gleichung (2.25) beschreiben. Für kugelförmige Strukturen gilt dabei $K = 2/r$ [Pet11].

$$\Delta T_r = \Gamma \cdot K = \frac{2\Gamma}{r} \quad (2.25)$$

Der GIBBS-THOMSON-Koeffizient beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung σ_{SL} und der Schmelzentropie $\Delta S_m^{l \rightarrow s}$ nach Gleichung (2.26).

$$\Gamma = \frac{\sigma_{SL}}{\Delta S_m^{l \rightarrow s}} = \frac{\sigma T_{Liq}}{\Delta H_m^{l \rightarrow s}} = \frac{1,89 \text{ J/m}^2 \cdot 1809 \text{ K}}{13,8 \text{ kJ/mol}} \cdot V \quad (2.26)$$

Bei reinem Eisen liegt der GIBBS-THOMSON-Koeffizient bei etwa $1,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{K} \cdot \text{m}}{\text{mol}}$, was bei einem Krümmungsradius r von $1 \mu\text{m}$ zu einer Unterkühlung von etwa $3,5 \text{ K}$ führt. Insbesondere bei dendritischen Strukturen führt das zu einem nicht zu vernachlässigendem Anteil an der Gesamtunterkühlung.

Neben den bereits genannten Unterkühlungen sind noch die Druck- und die kinetische Unterkühlung zu berücksichtigen, welche jedoch in technischen Systemen betragsmäßig klein sind. So führt bekanntermaßen eine Erhöhung des Drucks zu einer Erhöhung der Siede-, aber auch der Schmelztemperatur. Für nennenswerte Änderungen sind Drücke deutlich oberhalb des atmosphärischen Drucks notwendig, wodurch der Einfluss der *Druckunterkühlung* in technischen Gießverfahren vernachlässigt werden kann. Einzig bei sehr hoher Erstarrungsgeschwindigkeit wie z.B. im Druckguss kann die Volumenschwindung zu Kavitation führen, so dass die auftretenden Implosionen Unterkühlungen von bis zu 20 K erzeugen [Pet11].

Kinetische Unterkühlung tritt auf, sobald die Erstarrungsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit überschreitet. Dies führt zu Abweichungen vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht [HM18c]. Ursache für die kinetische Unterkühlung ist, dass an der Phasengrenze die Atome der ersten Monolage permanent zwischen fester und flüssiger Phase wechseln. Dafür müssen die Atome eine Energiebarriere überwinden. Die Energie der Atome in der Festphase ist dabei geringfügig niedriger, da ansonsten die Erstarrung nicht voranschreiten würde. Das führt dazu, dass bei sehr hoher Erstarrungsgeschwindigkeit die Atome die Aktivierungsenergie zum Wechsel in die flüssige Phase nicht aufbringen können. Der Betrag der kinetischen Unterkühlung ist jedoch in der Regel unter einem Kelvin und kann vernachlässigt werden.

2.1.2.2 Einfluss der Erstarrungsgeschwindigkeit

Neben der Unterkühlung hat die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront einen Einfluss auf die Ausbildung der Dendriten. Diese ist durch den Temperaturgradienten direkt mit der Unterkühlung verbunden (Abschnitt 2.1.2.1,

S. 15). So konnte gezeigt werden, dass der Dendritenarmabstand direkt von der Wachstumsgeschwindigkeit nach Gleichung (2.27) abhängt [FÄ06].

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_D}{v_D}} \quad (2.27)$$

Der Gleichung ist zu entnehmen, dass sich Wachstumsgeschwindigkeit v_D und Dendritenarmabstand λ_D diametral zueinander verhalten. In Gussstücken führt das zu einer Zunahme des SDAA von der Gusshaut zur Gussstückmitte durch die Abnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit. Die Konstante k_D berücksichtigt dabei von der Legierung abhängige Konstanten wie beispielsweise die Zusammensetzung.

2.1.2.3 Seigerungen

Wie bereits im Kapitel 2.1.2.1 erläutert, führt die Mischungslücke im Phasendiagramm zur Anreicherung oder Verarmung von Elementen in der Flüssigphase. Wird diese nicht durch Feststoffdiffusion ausgeglichen, was bei technisch erstarrten Legierungen die Regel ist, führt das zu Konzentrationsunterschieden im erstarrten Feststoff. Diese werden als Seigerungen bezeichnet und können nur durch eine Wärmebehandlung reduziert werden [Dah11]. Eine Anreicherung an Legierungs- und Begleitelementen wird als positive, eine Verarmung als negative Seigerung bezeichnet [Wan06].

Seigerungen, deren Konzentrationsgradienten von der Gussstückoberfläche in

Richtung des thermischen Zentrums verlaufen, werden als *Makroseigerungen* bezeichnet. Der totale Makroseigerungsgrad, die Summe von negativer und positiver Seigerung, wurde von [Jac77] in Abhängigkeit vom Legierungselement für den Stahlblockguss auf bis zu 100 % bestimmt. Die experimentell ermittelten Ergebnisse sind für verschiedene Elemente in Abbildung 2.9 dargestellt. Die mechanischen Eigenschaften des Stahls sind durch die veränderte Zusammensetzung lokal verschieden. Eine Erhöhung der Elementkonzentration geht auch mit einem Anstieg der Aktivität einher. In Folge dessen können Phasenausscheidungen stattfinden, die zu einer massiven Beeinträchtigung der Werkstoffeigenschaften führen können. Bei höheren Kohlenstoff- und Chromgehalten führt dies beispielsweise zur Bildung von Chromcarbiden, die in darauffolgenden Prozessschritten aufgrund ihrer hohen Stabilität nicht wieder aufgelöst werden können und z.B. in Wälzlagerstählen, wie dem 100Cr6, zum vorzeitigen Werkstoffversagen führen [KB13, Wan06]. Seigerungen, deren

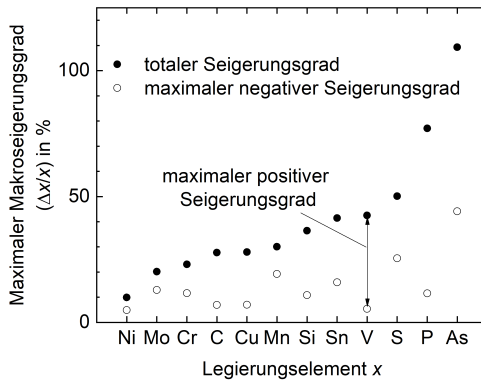


Abbildung 2.9: Makroseigerungen im Blockguss [Jac77]

Konzentrationsgradienten normal zur Wachstumsrichtung der Dendritenarme verlaufen und damit nur über sehr kurze Strecken auftreten, werden als *Mikroseigerungen* bezeichnet. Diese Anreicherung der Elemente zwischen den Dendritenarmen kann trotz der kurzen Wegstrecken zu einem Seigerungsgrad von mehreren 100 % führen.

In Abbildung 2.10 ist dies für Sauerstoffseigerungen im Blockguss berechnet worden. Die zugrundeliegenden Differentialgleichungen wurden mithilfe der GREENSCHEN-Funktion gelöst. Es ist zu entnehmen, dass zum Ende der Erstarrung die Konzentration von Sauerstoff stark ansteigt. Dies kann zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze im Stahl führen, wodurch Gasblasen entstehen. Die resultierende Porosität im Gussstück ist unerwünscht und reduziert unter anderem die mechanischen Eigenschaften.

Um Seigerungen und mögliche Phasenausscheidungen vorherzusagen, ist eine Modellierung dieser sinnvoll. Die Modelle zur Berechnung der Seigerungen bewegen sich zwischen dem Gleichgewichtszustand mit vollständigem Konzentrationsausgleich

durch Festkörperdiffusion und dem Modell nach SCHEIL, bei dem Diffusion im Feststoff ausgeschlossen wird (vgl. Abbildung 2.10). Alle in der Literatur publizierten Modelle liegen mit ihren Annahmen zwischen diesen Grenzen und berücksichtigen zum Teil individuelle Besonderheiten der Legierungen. WALKER ET AL. haben beispielsweise verschiedene Modelle zur Bestimmung der Mikroseigerung in Stahl gegenübergestellt und bezüglich ihrer Genauigkeit für

niedrig legierte Stähle verglichen [WKGe14]. Der totale Seigerungsgrad von

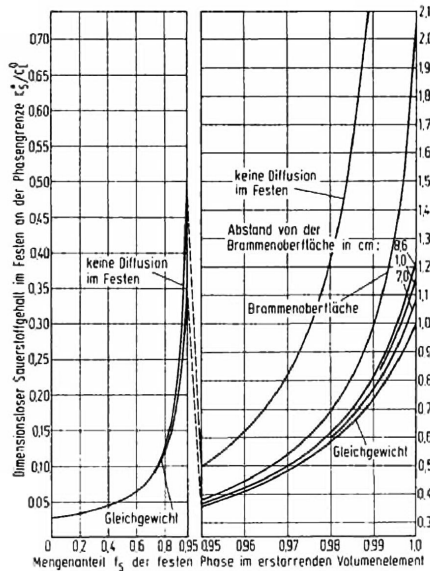


Abbildung 2.10: Sauerstoffmikroseigerungen während der Erstarrung einer 17,2 cm dicken Bramme eines Stahls mit 0,6 Gew.% C im Stahlblockguss; berechnet mit der Methode der Greenschen Funktion [Jac77, S. 180]

Mikroseigerungen ist nahezu unabhängig vom Dendritenarmabstand [FÄ06]. Dies ist schematisch in Abbildung 2.11 als segmentierte Linie für den Zeitpunkt $t = 0$ dargestellt. Jedoch erhöht sich mit einem verringerten SDAA (λ_2) der Konzentrationsgradient, der durch die Steigung des Konzentrationsprofils bestimmt werden kann. Da die diffusive Stoffstromdichte (Gleichung (2.23) S. 17) direkt von diesem abhängig ist, verändert sich der Konzentrationsunterschied, wenn Diffusion im Festen berücksichtigt wird. Dies ist beispielsweise bei langsamen Abkühlungsgeschwindigkeiten oder einer zusätzlichen Wärmebehandlung der Fall. Das resultierende Konzentrationsprofil im festen Werkstoff ist dafür schematisch in Abbildung 2.11 als durchgehende Linie für den Zeitpunkt $t = 1$ dargestellt. Es wird deutlich, dass durch eine Reduzierung des SDAA ein homogenerer Werkstoff entsteht und dadurch die Zeit für das Diffusions-/Lösungsglühn verkürzt werden kann.

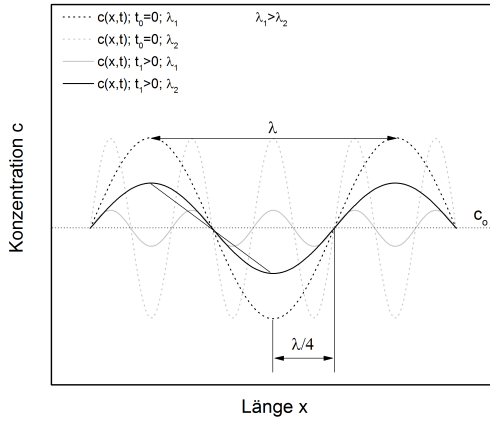


Abbildung 2.11: Einfluss des sekundären Dendritenarmabstands λ auf die Konzentration c durch Mikroseigerungen nach der Erstarrung t_0 und nach Festkörperdiffusion t_1

2.1.2.4 Grenzflächenspannung

Ein wesentliches Merkmal der Erstarrung ist die Anwesenheit mindestens zweier Phasen unterschiedlichen Aggregatzustands und ähnlicher Zusammensetzung, an deren Phasengrenzfläche in der Regel physikalische Transportvorgänge und auch chemische Reaktionen stattfinden. Der Grenzflächenspannung der Phasengrenze σ kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu. Sie ist maßgeblich für die Erstarrungsmorphologie verantwortlich und wesentliche Größe zur Beschreibung der Dendritenmorphologie und wird deshalb zum Beispiel in Gleichung (2.6) auf S. 5, (2.14) auf S. 9 oder (2.60) auf S. 86 verwendet. Die Grenzflächenspannung σ_{SL} zwischen einer festen S und flüssigen Phase L ist experimentell nicht direkt zugänglich, jedoch lässt sie sich über die zu ihr proportionale Oberflächenspannung σ indirekt qualitativ bestimmen. Das zugrundeliegende Kräftegleichgewicht (2.28) ist in Abbildung 2.2 (S. 9) graphisch dargestellt.

$$\sigma_{LS} = \sigma_{KS} + \sigma_{KL} \quad (2.28)$$

Die anziehenden und abstoßenden Molekularkräfte der Atome untereinander - im Falle metallischer Schmelzen VAN-DER-WAALS-Kräfte - sorgen dafür, dass Atome innerhalb einer Flüssigkeit untereinander im Kräftegleichgewicht stehen. VAN-DER-WAALS-Kräfte sind relativ schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen, die durch eine temporäre Bildung von Dipolen entstehen. Atomen die sich an der Oberfläche befinden sind nicht vollends von anderen Atomen der gleichen Phase umgeben, wodurch sich eine Nettokraft orthogonal zur Oberfläche ergibt. Durch die Minimierung Energie und damit der Oberfläche ergibt sich für eine Flüssigkeit als ideale Form die Kugel. Dem gegenüber stehen lediglich äußere Kräfte, wie die Erdbeschleunigung, die in der Kräftebilanz berücksichtigt werden müssen.

Die zugrunde liegenden Erläuterungen der Oberflächenspannung σ sind auch Grundlage der Definition, die zum einen aus dem mechanischen, als auch aus dem thermodynamischen Ansatz erfolgen kann. Die mechanische Definition nach Gleichung (2.29) beschreibt die notwendige Kraft F , um zwei Bügel, die durch einen Flüssigkeitsfilm verbunden sind, auseinanderzuziehen. Diese Definition, mit einer Kraft parallel zur Oberfläche, stimmt mit der Messung der Kapillarität und des Kontaktwinkels überein [Sch82].

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = \frac{F}{2L} \quad (2.29)$$

Da die aufzubringende Arbeit W gleich der Differenz der Gibbs-Energie ΔG ist, gilt für die Oberflächenspannung die folgende Gleichung [Rib14]:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (2.30)$$

und ist damit als partielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Oberfläche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck definiert [Rib14].

Die Oberflächenspannung von Stahlschmelzen wurde insbesondere im Hinblick auf die Reaktionskinetik in zahlreichen Arbeiten untersucht. Eine gute Zusammenstellung der in der Literatur bestimmten Werte ist [Kee13] zu entnehmen. Die in diesen Arbeiten experimentell bestimmten Werte für die Oberflächenspannung weichen zum Teil erheblich voneinander ab, was aus dem Einfluss kleinster Verunreinigungen auf die Oberflächenspannung resultiert. Diese führen durch die Erhöhung der Entropie im Allgemeinen zu einer Verringerung der Oberflächenspannung.

Im Falle der Messung der Oberflächenspannung von reinem Eisen erweisen sich solche Verunreinigungen als besonders störend; empirische Daten

der Literatur weichen bis zu 25 % von einander ab [PS65]. Dieser Einfluss von Legierungselementen kann jedoch auch zur gezielten Veränderung der Oberflächenspannung genutzt werden. So haben KOZAKEVITCH und URBAIN den Einfluss von Sauerstoff, Schwefel und Selen untersucht und eine deutliche Verringerung der Oberflächenspannung gemessen [KU57]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.12 dargestellt. Auch Tellur verringert die Oberflächenspannung reinen Eisens deutlich, wohingegen Chrom, Wolfram, Kupfer, Kobalt und Nickel nur geringen Einfluss zeigen [KU57] (zitiert aus aus [PS65]). Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind in der IV. Hauptgruppe des Periodensystems zu finden. Diese sogenannten Chalkogene setzen die Oberflächenspannung von Eisen am stärksten herab, da sie nicht homogen in der Schmelze verteilt sind, sondern sich bevorzugt in der Phasengrenzschicht konzentrieren. In der Metallurgie lässt sich diese Eigenschaft zur Steuerung von Transport- und Reaktionsvorgängen sowie der Erstarrung nutzen. So kann die Kinetik der Entkohlungsreaktion maßgeblich durch den Gehalt oberflächenaktiver Elemente gesteuert werden. Die Senkung der Oberflächenspannung durch

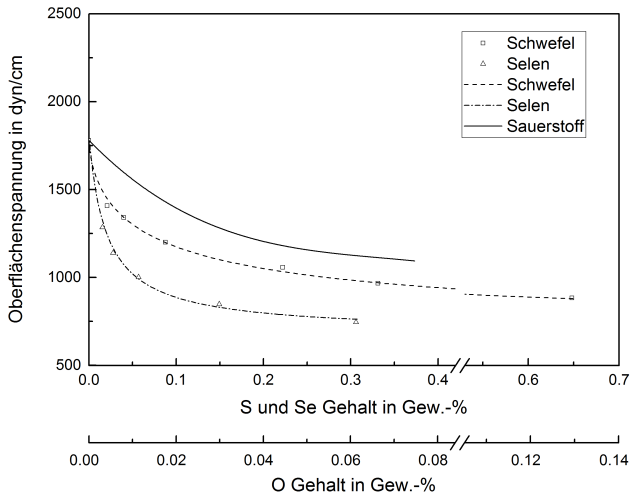


Abbildung 2.12: Einfluss von Sauerstoff, Schwefel und Selen als Elemente der IV. Hauptgruppe auf die Oberflächenspannung von Eisen-schmelzen nach KOZAKEVITCH und URBAIN aus [PS65]

Schwefel kann nach W. TSIN-TAN et al. durch die Zugabe von Kohlenstoff verstärkt werden und korreliert mit der Erhöhung der chemischen Aktivität von Schwefel bei höheren C-Gehalten [TTKSe61]. Kohlenstoff erniedrigt die Oberflächenspannung bei $w_C = 1\%$ um etwa 50 dyn/cm^1 , der niedrigste Wert wird bei eutektischer Zusammensetzung erreicht und steigt danach wieder an [WR61]. Nach VISKAREV et al. vermindern auch Cer und Lanthan die Oberflächenspannung um etwa 80 dyn/cm bei $w_{Ce} = 0,3\%$ oder $w_{La} = 0,1\%$ [VKBe62].

Um den Einfluss der Oberflächenspannung für die Keimbildung und das Keimwachstum abschätzen zu können, ist die Verwendung eines analytischen Ansatzes auf Basis experimentell ermittelter Werte zielführend. BELTON und HUNT haben dazu ein Modell untersucht, das auf den Erkenntnissen von DAR-KEN und TURKDOGAN beruht [DT69]. Sie zeigten, dass der Oberflächenanteil oft proportional zum Kehrwert der Aktivität des gelösten Stoffes bei hoher Konzentration ist, welche sich durch die LANGMUIR-Absorptionsisotherme beschreiben lässt. Zudem stellen sie dar, dass das dafür gewählte Modell der Monolage oberflächenaktiver Elemente in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten steht [BH93]. Die LANGMUIR-Absorptionsisotherme beschreibt das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption an den freien Stellen einer Grenzfläche. Im Modell der Monolage wird angenommen, dass nur die Atome in der ersten Atomschicht an der Grenzflächenreaktion teilnehmen.

Sie zeigten zudem, dass sich das Modell der Monolage und der resultierende Einfluss auf die Oberflächenflächenspannung unter der Annahme idealer Absorption gut mathematisch durch die SZYSZKOWSKI-Gleichung beschreiben lässt [BH93, Szy08].

$$\sigma_{Fe} - \sigma = RT\Gamma_i^0 \ln(1 + K_i a_i) \quad (2.31)$$

mit der Oberflächenspannung von reinem, flüssigem Eisen σ_{Fe} , und einer Eisen-schmelze mit Verunreinigungen σ , sowie der allgemeinen Gaskonstante R und der Oberflächenkonzentration des gelösten Elementes Γ_i^0 . Die temperaturabhängige

Gleichgewichtskonstante K_i multipliziert mit der Aktivität a_i des Elementes i kann dabei durch Belegung der Grenzfläche θ und einem Oberflächenaktivi-

¹1 dyn/cm entspricht 1 mN/m

tätskoeffizienten γ_i' nach Gleichung (2.32) bzw. bei Berücksichtigung mehrerer Elemente nach Gleichung (2.33) beschrieben werden [BH93].

$$K_i a_i = \frac{\theta_i \gamma_i'}{1 - \theta_i} \quad (2.32)$$

$$= \frac{\theta_i \gamma_i'}{1 - \sum_j \theta_j} \quad (2.33)$$

Auf Grund der deutlichen Unterschiede im Ionenradius der oberflächenaktiven Elemente ist die getroffenen Vereinfachung nur gültig für kleine Elementgehalte (vgl. Tabelle 5.1 auf S. 215 im Anhang). Bei 1600 °C wurden die Werte in Tabelle 2.1 für den Einfluss von Sauerstoff und Schwefel auf die Gleichgewichtskonstante K_i ermittelt.

Tabelle 2.1: Wert für die Gleichgewichtskonstante K_i

Quelle	K_O	K_S	Messmethode
[CI68]	120		Entgasung
[CB81]	100	50	CO ₂ Dissoziation
[FM80]	160; 300	60; 130	Entstickung

So kann aus der Kombination der Erkenntnisse aus verschiedenen binären Systemen die Oberflächenspannung eines Gesamtsystems abgeschätzt werden.

2.1.3 Makrogefüge dendritischer Erstarrung

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, neigen Legierungen zu einer dendritischen Erstarrungsmorphologie. Insbesondere Stähle weisen aufgrund der z.T. sehr hohen Legierungselementanteile ausgeprägte dendritische Strukturen auf. In Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Richtung des Temperaturgradienten (vgl. Kapitel 2.1.1, S. 4) bilden sich innerhalb eines Stahlgussstücks in der Regel drei makroskopisch voneinander zu unterscheidende Zonen aus: Direkt am Formstoff bildet sich ein feinglobulitisches Randgefüge, an das sich gerichtete Stängelkristalle und ein ungerichtetes Mittengefüge anschließen; diese werden in den folgenden Abschnitten näher dargestellt und sind in Abbildung 2.13 schematisch skizziert.

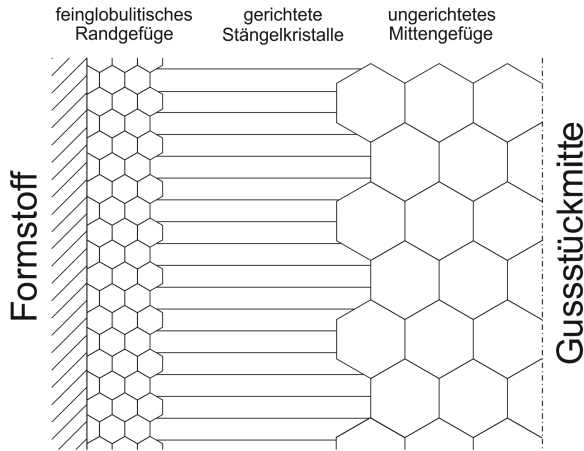


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Erstarrungszonen in einem Stahlgussgefüge

2.1.3.1 Fein globulitisches Randgefüge

Am Gussstückrand befindet sich ein wenige Millimeter dickes, sogenanntes feinglobulitisches Randgefüge. Dieses weist keine dendritischen Strukturen auf und zeichnet sich durch eine hohe chemische Homogenität, ein feines Korn und resultierend gute mechanische Eigenschaften aus. Das Fehlen der dendritischen Struktur ist auf die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit mit einem hohen positiven Temperaturgradienten an der Formstoffwand zurückzuführen. Konstitutionelle Unterkühlung wird so unterbunden (siehe Gleichung (2.24), S. 18). Jegliche Form von Massentransport durch Diffusion ist in diesem Bereich nahezu ausgeschlossen, wodurch die eingangs beschriebenen Inhomogenitäten im Transport- und Konzentrationsfeld ausbleiben.

2.1.3.2 Gerichtete Stängelkristalle

Mit dem fortschreitendem Wachstum der Erstarrungsfront zur Gussstückmitte verringert sich der Wärmetransport durch das bereits erstarrte Material und die Bedingungen für exogenes, dendritisches Wachstum sind gegeben. In diesem Bereich wachsen die Dendriten ausgehend von der Gussstückoberfläche hin zur Gussstückmitte und, falls vorhanden, gegen den Schmelzestrom bei kubischer Gitterstruktur in $[100]$ -Richtung. Dieser Bereich zeichnet sich

durch weitestgehend parallel verlaufende, lange Dendriten aus, die sekundäre, gelegentlich auch tertiäre Dendritenarme ausbilden. Das gerichtete Wachstum zur Gussstückmitte ist maßgeblich für das Vorhandensein von Makroseigerungen verantwortlich. Der Konzentrationsunterschied zwischen Fest- und Flüssigphase während der Erstarrung führt dabei zu einer Seigerung von Legierungselementen und Einschlüssen in der Schmelze (siehe Kapitel 2.1.2.3, S. 20). Die Länge der Stängelkristalle hängt vom Temperaturgradienten, der Größe des Ungleichgewichtserstarrungsintervalls und dem Keimhaushalt ab [Dah11].

2.1.3.3 Ungerichtetes Mittengefüge

Im Zentrum des Gussstücks ist die Abkühlungsgeschwindigkeit so stark verlangsamt, dass der Temperaturgradient innerhalb der Schmelze gegen Null geht. Unterkühlung und heterogene Keimbildung begünstigen so die Entstehung eines endogenen Gefüges, das dendritisch in alle Richtungen wächst. Je höher die Keimstellendichte ist, desto mehr und desto kleinere Dendriten bilden sich aus. Sind die Dendriten so klein, dass keine Arme mehr gebildet werden, wird das Gefüge als globulitisch bezeichnet. Der Übergang ist dabei fließend. Ungerichtetes, mehrachsiges dendritisches Wachstum ist ein häufig untersuchtes Phänomen erstarrender Metallschmelzen [And11, KF86]. Eine feine, globulitische Erstarrungsmorphologie wird für viele Legierungssysteme aufgrund besserer gießtechnologischer Eigenschaften bevorzugt. Ein solches feines Erstarrungsgefüge weist eine geringere Makroseigerung, höhere mechanische Eigenschaften, eine geringere Warmrissneigung und ein besseres Speisungsvermögen auf, als ein dendritisch schwammartiges Gefüge.

2.1.3.4 Dendritenkohärenzpunkt

Zu Beginn einer endogenen Erstarrung können sich die gebildeten Dendriten frei bewegen. Mit der Zunahme des Festphasenanteils jedoch, beginnen die Dendriten sich zu berühren und ein kohärentes Dendritennetzwerk entsteht. Der Punkt, an dem die Schmelze die rheologischen Eigenschaften einer Flüssigkeit verliert, wird als Dendritenkohärenzpunkt (DCP) definiert [CBRe95, DA96].

Die Bildung eines kohärenten Festphasennetzwerkes innerhalb der Schmelze führt zu einer Veränderung der physikalischen und rheologischen Eigenschaften des erstarrenden Materials [MS09]. Dazu zählen die Wärmeleitfähigkeit, die

Volumenänderung und der Scherwiderstand [DA96, CZe07, DSO12, YOG12]. Parallel finden einige gießtechnologische Unzulänglichkeiten hier ihren Ursprung, so zum Beispiel Makroseigerung, Porosität und Warmrissbildung [DGGe02]. Das Verständnis über die zugrundeliegenden Zusammenhänge ist deshalb von enormer Bedeutung.

Die Änderung der rheologischen und physikalische Parameter der erstarrenden Schmelze ist die Basis verschiedener Messmethoden zur Bestimmung des Dendritenkohärenzpunktes. Die Bestimmung der Änderung des Scherwiderstandes wird bei der Verwendung von viskosimetrischen Messmethoden als Ansatz gewählt. Dafür wird die Schmelze im Viskosimeter über Liquidustemperatur überhitzt und anschließend kontinuierlich abgekühlt. Während des Abkühlvorgangs wird im Falle eines Rotationsviskosimeters ein innen liegender Zylinder gedreht. Die am DCP auftretende Änderung des Scherwiderstandes kann durch den Anstieg des Drehmoments bestimmt und mit der parallel aufgenommen Temperatur der Schmelze korreliert werden. Als messspezifische Einflüsse auf den DCP sind die Drehgeschwindigkeit, die Abkühlungsgeschwindigkeit und die Geometrie zu nennen. Eine Alternative zu Rotationsviskosimetern stellen oszillierende Messverfahren dar [CBRe95].

Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit am DCP ist die physikalische Grundlage für die Messung mittels thermischer Erstarrungsanalyse. Die Messung erfolgt dabei mit ein, zwei oder drei Thermoelementen und dient der Bestimmung von Änderungen in der Abkühlungsgeschwindigkeit, der Temperaturleitfähigkeit oder des Wärmestroms. Der DCP wird dafür als Zeitpunkt, Temperatur und/oder Festphasenanteils bestimmt und in Relation zu Liquidus- und Solidustemperatur bzw. Erstarrungsbeginn- und -ende betrachtet. Der experimentelle ermittelte DCP ist dabei stark vom verwendeten Messverfahren abhängig [RDG99].

2.2 Einsatz von Cer in der Stahlherstellung

Historisch belegt ist der erste Einsatz von Cermischmetall (Cer-MM) bei der Herstellung von Stahl für das Jahr 1922. Der erzeugte Stahl wies jedoch im Vergleich zum Unbehandelten schlechtere mechanische Eigenschaften aufgrund erhöhter Einschlussszahlen auf, da die Anfang des 20. Jahrhunderts erzeugten Stähle prozessbedingt sehr hohe Anteile von Sauerstoff und Schwefel aufwiesen. Diese reagieren mit dem Cer und führen zu den besagten Einschlüssen. Als Resultat führten diese Versuche in den darauffolgenden Jahren zu einem gedämpften Interesse an einem Einsatz von Cer bei der Herstellung von Stahl [Luy81].

Erst die technologischen Entwicklungen der darauf folgenden Jahre und die damit einhergehende Reduzierung von Sauerstoff und Schwefel im Stahl führten in den 50er Jahren zu weiteren Untersuchungen. Bei diesen konnten die ersten erfolgreichen Versuche mit Cer-MM durchgeführt werden, die unter anderem eine Feinung der Gussstruktur des Stahls zeigten [Tro56].

Der in der darauffolgenden Dekade angestiegene Preis für Cer-MM hatte eine leichte Abnahme in der Verwendung zur Folge, die jedoch in der 70er Jahren von einer starken Nachfrage abgelöst wurde. Insbesondere bei der Herstellung von Stahl für die Rohrproduktion im Blockguss wurde Cer verwendet. Bevorzugt wurde dabei eine späte Zugabe direkt in die Blockkokille, wodurch eine unerwünschte Einschlussbildung vermieden werden konnte [Luy81].

In dieser Zeit sind auch zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten entstanden, die noch heute Basis vieler Publikationen sind. Der Fokus dieser Arbeiten liegt auf der starken Sauerstoff- und Schwefelaffinität des Cers. So bestimmte FRUEHAN 1974 die minimale Löslichkeit von Sauerstoff im flüssigen Eisen bei 1680 °C mit 10 ppm bei einem Anteil von etwa 0,08 Gew.% Cer [Fru74]. Dieser Wert konnte später von LIU et al. bestätigt werden [LWC14]. Zudem konnte er die Veränderung der Aktivität von Sauerstoff durch die Zugabe von Cer und Lanthan mit dem Interaktionsparameter e_i^O bestimmen, ebenso wie die Gleichgewichtskonstanten K_i^O der Reaktion mit Sauerstoff (2.34) und (2.35) [LWC14], die u.a. in Gleichung (2.31) (S. 26) verwendet werden [Fru74, JF78].

$$K_{\text{Ce}}^O = 9,83 \cdot 10^{-18} \quad \text{Ce}_2\text{O}_3 \quad 1600^\circ\text{C} \quad (0,03 - 0,47 \text{ Gew.\% Ce}) \quad (2.34)$$

$$K_{\text{La}}^O = 4,07 \cdot 10^{-19} \quad \text{La}_2\text{O}_3 \quad 1600^\circ\text{C} \quad (0,01 - 0,60 \text{ Gew.\% La}) \quad (2.35)$$

Diese ersten thermodynamischen Daten für Cer in Stahlschmelzen wurden durch VAHED et al. um die Reaktionen mit Schwefel und andere Oxidationsstufen erweitert [VK76]. Diese Arbeiten liefern noch heute einen Großteil der relevanten Daten für thermodynamische Berechnungen im System Ce-Fe-O-S [VK76]. Die Gibbs'sche Standardbildungsenergien ΔG_i^0 relevanter Reaktionen aus dieser und einer weiteren Arbeit sind in den folgenden Gleichungen angegeben [VK76, And11]. Die Gleichgewichtskonstante K_i^j ergibt sich daraus mit $K_i^j = \exp(-\Delta G^0/RT)$:

Reaktionsgleichung	Bildungsenthalpie in J/mol
$2[\text{Ce}] + 2[\text{O}] + [\text{S}] \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}(\text{s})$	$\Delta G^0 = -1.353.592 + 331,59T \quad (2.36)$
$[\text{Ce}] + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CeO}_2(\text{s})$	$\Delta G^0 = -854.275 + 250,37T \quad (2.37)$
$2[\text{Ce}] + 3[\text{O}] \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\Delta G^0 = -1.429.313 + 359,62T \quad (2.38)$
$[\text{Ce}] + [\text{S}] \rightarrow \text{CeS}(\text{s})$	$\Delta G^0 = -422.783 + 120,58T \quad (2.39)$
$3[\text{Ce}] + 4[\text{S}] \rightarrow \text{Ce}_3\text{S}_4(\text{s})$	$\Delta G^0 = -1.495.441 + 439,19T \quad (2.40)$
$2[\text{Ce}] + 3[\text{S}] \rightarrow \text{Ce}_2\text{S}_3(\text{s})$	$\Delta G^0 = -1.074.584 + 328,25T \quad (2.41)$
$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\Delta G^0 = -1.676.000 + 51,0T \quad (2.42)$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2[\text{Ce}] \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2[\text{Al}]$	$\Delta G^0 = -203.160 + 34,42T \quad (2.43)$
$\text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Ce}] \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{Al}]$	$\Delta G^0 = -62.300 + 64,02T \quad (2.44)$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + [\text{Ce}] \rightarrow \text{CeAlO}_3(\text{s}) + [\text{Al}]$	$\Delta G^0 = -140.860 - 29,60T \quad (2.45)$

Ein Schwerpunkt der Forschung in den 70er und 80er Jahren lag auf dem Einsatz von Seltenen Erden (SE) zur Verringerung der Warmrissneigung von Stählen [Luy81]. Untersuchungen haben gezeigt, dass Schwefel die Warmrissneigung von Stahl durch seine hohe Seigerungsneigung (vgl. Kapitel 2.1.2.3, S. 20) und die dadurch begünstigte Bildung eines niedrig schmelzenden FeS-Eutektikums massiv verschlechtert [Küp65]. Alle SE haben eine hohe Affinität zum Schwefel und können diesen durch die Bildung von Sulfiden abbinden, wodurch die Warmrissneigung des Stahls verringert werden kann. Damit haben SE den gleichen Einfluss auf die Warmrissneigung wie Mangan und sind in der Lage, dieses zu substituieren. Positiv ist dabei, dass Cer ebenso wie Mangan seigert und damit zum Ende der Erstarrung in höheren Konzentrationen vorliegt, wodurch die Warmrissreduzierung verstärkt wird. Bei zu hohen Cergehalten bilden sich jedoch niedrig schmelzende Phasen an den Korngrenzen, sogenannte Korngrenzeutektika, die die Warmrissneigung erhöhen [HHZP87].

Zudem wird von LUYCKX die Möglichkeit zur Modifikation von Einschlüssen durch Cer dargestellt, ähnlich wie es bei Kalzium der Fall ist [Luy81]. Dabei

wird in vielen Publikationen der Vorteil einer späten Zugabe in die Stahlschmelze zur Erhöhung des Ausbringens beschrieben [Dah11, LLJ12, And11].

Der Einsatz von Cer in der Stahlherstellung ist jedoch auch mit Herausforderungen verbunden, die bis dato zu einem begrenzten Interesse im industriellen Einsatz geführt haben. Als erstes ist die hohe Koagulationsneigung der cerhaltigen Einschlüsse zu nennen. Dadurch können sich während und nach der Zugabe größere Einschlüsse bilden, die zu Oberflächen- oder Volumenfehlern im Stahl führen, welche insbesondere nach dem Walzen sichtbar werden. Ein weiteres Problem besteht darin, dass es bei langen Erstarrungszeiten, wie zum Beispiel im Blockguss, zu einer Anreicherung der Einschlüsse in der Restschmelze im Zentrum des Blocks kommen kann [Luy81].

Zudem begünstigt die hohe Koagulationsneigung das sogenannte Clogging, d.h. das Zuwachsen von Schatten- oder Tauchrohren im Stranggussverfahren. Die Einschlüsse haften dabei an der Wandung und verschließen diese dadurch sukzessiv, was zur Verringerung der Gießleistung und im schlechtesten Fall zum Gießabbruch führt [And11].

Abschließend ist der hohe Preis für Seltenerdmetalle im Vergleich zu Mangan zu nennen. Zwar kann aufgrund der deutlich höheren Schwefelaffinität des Cers im Vergleich zu Mangan [Oet89] mit deutlich niedrigeren Gehalten die Warmrissneigung reduziert werden. Dies reicht jedoch nicht für einen wirtschaftlichen aus. Zusätzlich sind aufgrund der Koagulationsneigung angepasste Zugabemethoden zu verwenden, die die Kosten zusätzlich erhöhen [Luy81].

Diese Herausforderungen und die insbesondere in Europa und Japan forcierte Steigerung des nichtmetallischen Reinheitsgrades durch sekundärmetallurgische Maßnahmen führten zu einem stark nachlassenden Interesse am Einsatz von Cer oder Cer-MM in der Stahlherstellung.

Der stark verbesserter Reinheitsgrad industriell erzeugter Stähle hat in den vergangenen zwei Jahrzehnten jedoch eine neue Forschungsrichtung etabliert, die sogenannte Dispersoidmetallurgie. Hierbei werden nichtmetallische Verbindungen mit einem Durchmesser von etwa 1 μm , sogenannte Dispersoide, in der Stahlschmelze erzeugt oder in diese eingebracht, die als Keimstellen für eine heterogene Keimbildung dienen. Cer als einschlussbildendes und -modifizierendes Element hat in diesem Zusammenhang an Bedeutung gewonnen. Bei einer Vielzahl von austenitisch und ferritisch erstarrenden Stählen konnte mit Cer bereits eine Kornfeinung erzielt werden [VW01, VHKe11, KB13, Tut15]. Aus diesen Untersuchungen sind mehrere Patente zu Stählen und Vorlegierungen hervorgegangen [GK07, The01, GRS05].

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

Die Untersuchungsschwerpunkte der aktuellen Literatur zur Dispersoidmetallurgie konzentrieren sich auf drei Untersuchungsfelder, die auf den bereits genannten Problemen bei einer Behandlung mit Cer beruhen:

1. Entwicklung geeigneter Vorlegierung zur Steuerung der Dispersoidverteilung und -größe [And11, GK07]
2. Untersuchung der kornfeinenden Wirkung sowohl des Primär- als auch des Sekundärgefüges für verschiedene Legierungen, von niedriglegierten Stählen bis hin zu hochfesten Manganstählen [BA16, DBSe16, HHLe16]
3. Entwicklung eines Zugabeprozesses, bzw. Ermittlung von Restriktionen für den Behandlungsprozess [Tut15, NFFe08, And11]

Der Fokus dieser Arbeiten liegt auf der Untersuchung des Einflusses der Dispersoide auf den Stahl. Wie jedoch bereits in Kapitel 2.1.1 dargestellt, bestimmen auch andere Faktoren die Entwicklung des Primärgefüges. In Abbildung 2.14 ist schematisch dargestellt, wie eine Cerzugabe nicht nur den Keimhaushalt, sondern auch die Oberflächenspannung des Stahls verändert.

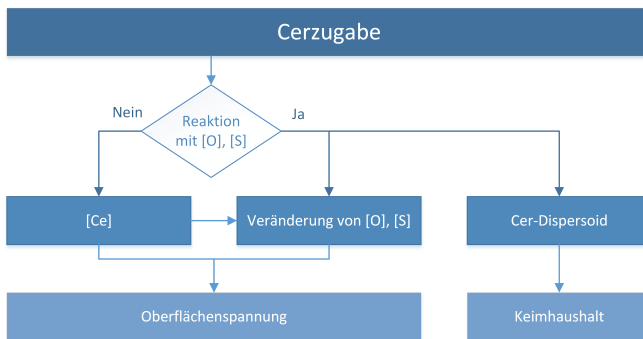


Abbildung 2.14: Einfluss der Cerzugabe in eine Stahlschmelze auf die Oberflächenspannung und den Keimhaushalt

In den beiden folgenden Abschnitten wird deshalb zunächst die Wirkung cerhaltiger Dispersoide und anschließend der Einfluss von Cer auf die Oberflächenspannung dargestellt. Dabei wird aufgezeigt, welche Vorteile Cer im Vergleich zu anderen Elementen aufweist und weshalb es für eine Behandlung von Stahl besonders interessant ist.

2.2.1 Einsatz cerhaltiger Dispersoide zur Erhöhung der Keimzahl

Die gezielte Beeinflussung der Erstarrung ist eines der elementaren Ziele der Metallurgie. Eine Einflussgröße dafür ist die Unterkühlung bei negativem Temperaturgradienten, die bei endogener Erstarrung auftritt. Durch die Zugabe oder Erzeugung von Dispersoiden und damit eine Verbesserung des Keimhaushalts lässt sich, wie in Kapitel 2.1.1.3 S. 8 dargestellt, die Unterkühlung verringern und das endogene Gefüge feinen. Die verringerte Unterkühlung ist damit ein Indikator für eine verbesserte Keimbildung.

Wie aus Abbildung 2.4 S. 12 und Tabelle 2.2 hervorgeht, weisen verschiedene Cerverbindungen eine geringe Gitterfehlpassung zum Ferrit/reinem Eisen auf. Die geringe Gitterfehlpassung von Cerverbindungen geht mit einer geringen Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und Dispersoid und damit einer guten Benetzbarkeit einher.

CeS ist in der Literatur beispielsweise mit einer temperaturabhängigen Gitterfehlpassung von 0,8 % bis 2 % zum δ -Ferrit angegeben was mit eigenen Berechnungen bei 1600 °C und einem Wert von 0,79 % übereinstimmt (siehe Tabelle 2.2). Cersulfide sind deshalb besonders gut geeignet den Ferrit zu feinen [GDZe18, BT16, ABC14]. Aber auch komplexe Sulfide anderer Seltenerdmetalle sowie die Oxide und Oxisulfide wurden von verschiedenen Autoren als kornfeinend für Stahl identifiziert, sowohl für Ferrit als auch für Austenit [BA16, PZCe16, VWGK01, NOHe82, GS99]. Die Gitterparameter sowie Gitterfehlpassung der genannten und weiterer Verbindungen finden sich in Tabelle 5.4 im Anhang auf S. 226.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Gitterfehlpassungen cerhaltiger Verbindungen zum Ferrit; Quellen:[ABC14, BT16, GDZe17]); weitere Verbindungen und Gitterparameter in Tabelle 5.4 auf S. 226

Verbindung	$\delta_{(hkl)_m}^{(hkl)_s}$	$\delta_{(hkl)_m}^{(hkl)_s}$
	Literatur (25 °C/1600 °C) /%	Eigene Berechnungen (1600 °C) /%
CeO ₂	5,6	5,48
CeS	0,8	0,99
Ce ₂ S ₃	0,4	0,80

Im Gegensatz zu anderen Elementen bilden sich im Stahl sowohl Oxide als auch Sulfide, die allesamt dazu in der Lage sind das Primärgefüge zu

feinen (vgl. Tabelle 5.4 S. 226). Dadurch lassen sich auch bei veränderter Zusammensetzung der Stahlschmelze geeignete Verbindungen erzeugen.

JEITSCHKO hat dargestellt, dass Cer im Stahl auch mit dem vorhandenen Phosphor reagiert [JMM85]. Als Produkte entstehen CeOP und CeP. Diese Verbindungen weisen jedoch eine Gitterfehlpassung größer 16 % auf und wirken damit nicht kornfeinend (vgl. Gleichung (2.15), S. 11) [JMM85, SLve10, Bra70]. Phosphor sollte aus diesem Grund vor einer Behandlung mit Cer aus der Stahlschmelze, zum Beispiel durch eine Kalziumbehandlung, entfernt werden [SLve10, BA16]. Zudem können durch die Zugabe von Cer Spurenelemente wie As, Sb, Bi, Pb und Sn abgebunden werden, wodurch die mechanischen Eigenschaften des Stahls verbessert werden können [WLJe06].

Neben dem Kriterium der Gitterfehlpassung ist auch der Einfluss der Dispersoide auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls zu nennen. Für Cerverbindungen sind keine direkten Untersuchungen zur Schädlichkeit bekannt. Eine Arbeit von KIM hat den Einfluss von CeO₂ auf die Überrollungslebensdauer von Wälzlagerkugeln aus 100Cr6 bestimmt. Dabei hat der kornfeinende Effekt überwogen und die Lebensdauer wurde sogar trotz der Anwesenheit von Cerdispersoiden verlängert [KB13].

Andere Einschlüsse, die im Stahl häufiger auftreten, sind in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. So wurde beispielsweise von THIERY die Schädlichkeit verschiedener Einschlusstypen in Abhängigkeit von ihrer Größe und Zusammensetzung untersucht und durch einen Schädlichkeitsindex vergleichbar gemacht. Dieser ist in Abhängigkeit von der Größe der Einschlüsse in Abbildung 2.15 dargestellt [Thi97]. Der relative Schädlichkeitsindex beschreibt dabei die Absenkung der Dauerfestigkeit bei 10⁸ Lastwechseln um 125 MPa aufgrund des vorliegenden Einschlusses bei einem Wälzlagerstahl. Es ist zu entnehmen, dass Mangan- und Kalziumsulfid die geringste Schädlichkeit aufweisen und zudem im Allgemeinen kleiner 15 µm sind. Titanitride sind zwar ebenfalls klein, weisen jedoch eine kubische Einschlussmorphologie auf, die aufgrund der kleinen Radien mit einer hohen Schädlichkeit einhergeht. Nur Kalziumaluminate weisen eine noch höhere Schädlichkeit auf; dies ist jedoch bedingt durch das häufigere Auftreten mit größeren Durchmessern.

Es zeigt sich, dass die Schädlichkeit eines Einschlusses von drei Faktoren abhängt: Der Größe, der Morphologie und der Härte. Sulfidische Einschlüsse weisen dabei eine besonders geringe Härte auf und sind in der Regel globular (siehe Tabelle 2.3). Diese Art von Einschlüssen ist für die Verwendung als Dispersoid zu bevorzugen. Die für CeS und Ce₂O₃ bekannte Härte liegt knapp oberhalb von MnS und CaS. Diese treten im Stahl globular auf [Van04] und

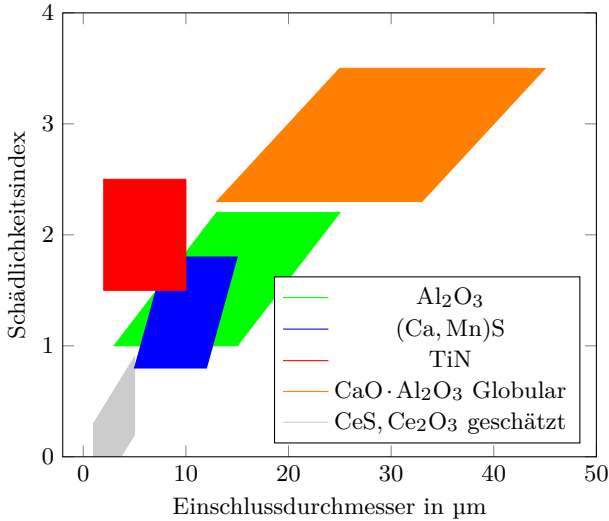


Abbildung 2.15: Schädlichkeit verschiedener Einschlusstypen [Thi97]; bearbeitet von [Sti18]

besitzen eine Größe von 1 bis maximal 5 µm [And11]. Auf Basis dieser Werte wurde die Schädlichkeit für diese Verbindungen abgeschätzt und in Abbildung 2.15 eingezeichnet.

Tabelle 2.3: Vergleich der Härte verschiedener nichtmetallischer Verbindungen im Stahlguss [Thi97, Wäc18, EM18]

Verbindung	Morphologie nach DIN EN ISO 18451	Härte /HV
Al ₂ O ₃	Aggregate/Agglomerate	2200
CaS;MnS	globular	150-170
CeS	globular	190-530
Ce ₂ O ₃	globular, Aggregate/Agglomerate	640
TiN	quaderförmig	2500
TiC	quaderförmig	3000

Für eine Kornfeinung ist von GRONG et al. als optimale Größe für Dispersoide 1 µm bestimmt worden [GKVe06]. Bei dieser Größe ist der Dispersoid so groß, dass die Krümmung der Oberfläche gering und die Schädlichkeit

aufgrund der Kerbwirkung klein ist. In Abbildung 2.16 ist schematisch der Einfluss der Größe nach [GKVe06] dargestellt.

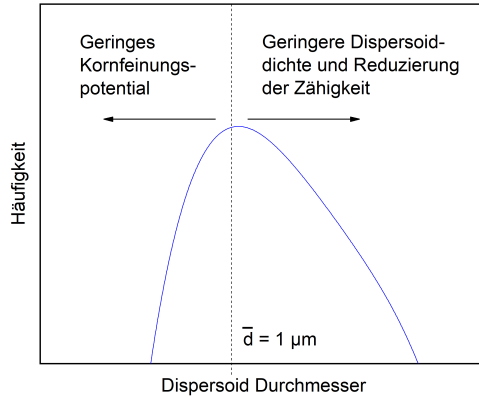


Abbildung 2.16: Größenverteilung der Dispersoide und Darstellung des Einflusses einer Veränderung des mittleren Dispersoiddurchmessers nach [GKVe06]

Cerhaltige Dispersoide dieser Größenordnung haben positive Auswirkungen auf das Gefüge von Stahl. Mehrere Forschungsarbeiten haben dies an unterschiedlichen Stählen nachgewiesen, u.a. [And11, Tut12, LRSe10].

BARTLETT UND AVILIA haben an einem austenitisch erstarrendem hoch Mn- und Al-haltigen Stahl gezeigt, dass eine Zugabe von 0,1 Gew.% Ce zur Bildung von Ceroxid und einer starken Feinung des Gefüges führt [BA16]. Die Zugabe von lediglich 0,5 Gew.% Ce führte zur Bildung von CeS und keiner Feinung des Gefüges. Dabei wurde die Zahl der Dispersoide von 183 auf 571 pro mm^2 erhöht, was die Kerbschlagzähigkeit des Stahls reduziert hat. Als weitere kornfeinende Verbindung konnte in den Untersuchung CeAlO_3 nachgewiesen werden. Dies hat eine geringe Gitterfehlpassung von 3,82 % zum Austenit bei 1600 °C. Bei dem verwendeten Stahl mit einem hohen Aluminiumanteil beginnt Cer ab einem Gehalt von 0,2 Gew.% mit Schwefel zu reagieren. Bei Gehalten oberhalb von 0,5 Gew.% reduziert Cer das Al_2O_3 .

Die kornfeinende Wirkung von CeAlO_3 für Austenit in hochlegierten Stählen konnte auch von ANDERSSON et al. in Untersuchungen an Duplex-Stählen

gezeigt werden [And11]. CeAlO_3 weist bei diesen Legierungen einen weiten Stabilitätsbereich auf und eignet sich aus diesem Grund besonders gut.

Ein ebenfalls hochlegierter Super-Duplex-Stahl wurde von DAHLE untersucht

[Dah11]. In den Untersuchungen konnte durch die Zugabe einer Cervorlegierung die Länge der Stängelkristallzone in 120 mm dicken Gussstücken reduziert werden. Der Anteil des in Super-Duplex-Stählen vorliegenden δ -Ferrits konnte dadurch jedoch nicht verändert werden. Die Zugfestigkeit des Stahls stieg durch einen Cergehalt von 0,06 Gew.% um etwa 20 MPa. Ebenso stieg die Streckgrenze an, während die Zähigkeit des Werkstoffs abgenommen hat. Als Dispersoide konnten in EDX-Messungen $(\text{AlCeSi})_2\text{O}_3$, AlO_2 und $(\text{CeSi})\text{O}_2$ bestimmt werden, die als Erkenntnis der Untersuchungen kornfeinend sind.

DRAPALA hat den Einfluss einer Cerzugabe (CeFeCrSi -Vorlegierung) auf einen niedriglegierten Vergütungsstahl (42CrMo4), der im Schleuderguss vergossen wurde, untersucht [DBSe16]. Dabei konnte eine Verbesserung der Gussstruktur durch eine Verkürzung der Stängelkristallzone und kleineren endogenen Dendriten festgestellt werden. Zudem hat sich die Größe der auftretenden Einschlüsse halbiert.

GENNESSON et al. haben ebenfalls den Einfluss verschiedener Dispersoide auf das Erstarrungsgefüge eines 42CrMoV untersucht [GDZe17, GDZe18]. Die Proben wurden dafür im Schwebeschmelzverfahren hergestellt. Es konnte eine gute Korrelation zwischen der Korngröße des endogenen Gefüges mit der berechnete Gitterfehlpassung für verschiedenste Dispersoide hergestellt werden. Wurde Cer jedoch elementar und nicht als Oxid zugegeben, so wurde eine Zunahme des Anteils sowie Vergrößerung des endogenen Gefüges beobachtet.

Den Einfluss von Cer auf einen ferritisch erstarrenden Stahl mit 0,2 Gew.% C haben GOU et al. untersucht [GS99]. Die in diesen Untersuchungen erzeugten Dispersoide haben eine Größe von 1,6-2,1 μm für Ce_2O_3 und 2,4-2,8 μm für CeS. Dabei konnte eine Tendenz zur Abnahme des SDAA bis zu einer Partikeldichte von 900 mm^{-2} bestimmt werden. Der Anteil ungerichteter Erstarrung konnte durch die Erhöhung der Dispersoiddichte auf 900 mm^{-2} um 30 bis 55 % erhöht werden.

Ein weiterer Effekt einer Cerbehandlung ist, dass der Anteil sekundär gebildeten, nadeligen Ferrits erhöht werden kann, der sonst nur bei hohen Umformgraden erreicht wird [BH06]. Am besten eignet sich hierfür CeS [Nor09]. Der nadelige Ferrit entsteht inter- und intragranular bei der γ - α -Umwandlung. Damit dieser gebildet werden kann, muss eine hohe Abkühlungsgeschwindigkeit vorliegen, die beispielsweise beim Schweißen auftritt.

Im Werkstoff erhöht der nadelige Ferrit die Kerbschlagzähigkeit stärker als allotriomorpher Ferrit und bildet sich aus Widmannstätten Ferrit oder Bainit [The01]. Dadurch, dass der nadelige Ferrit an Dispersoiden im Korn oder an den Austenitkorgrenzen entsteht, ist sowohl eine Feinung des Austenitkorns, als auch eine hohe intergranulare Dispersoidzahl wünschenswert [Nor09]. Problematisch ist jedoch, dass lediglich 12 % der Dispersoide die richtige Gitterausrichtung besitzen, um als Keimstelle für Ferrit zu wirken [Gro97]. Um eine ausreichend hohe Zahl zu erreichen, müsste daher ein Gehalt von 0,035 Gew.% S vorliegen [GKVe06]. Der minimale Gehalt für eine effektive Kornfeinung durch CeS liegt nach NORDSTRAND et al. bei 0,02 Gew.% S [Nor09]. Eine optimale Austenitkorngröße wäre etwa 10 μm ; dies ist aus warmgewalzten Werkstoffen bekannt. Der Volumenanteil von CeS im Stahl würde in diesem Fall bei etwa 1 Vol.% liegen.

HUFENBACH et al. haben an einem hochfesten Stahl Fe85Cr4Mo8V2C1 den Einfluss einer Cerezugabe zwischen 0 und 0,3 Gew.% untersucht [HHL16]. Die Zugabe von 0,03 Gew.% hat zu einer Steigerung der Zugfestigkeit um 15 % geführt, wohingegen die Zugabe von 0,1 und 0,3 Gew.% Ce eine Absenkung bewirkte. Zurückgeführt wird die Erhöhung der Zugfestigkeit auf eine Reduzierung der Zahl großer Carbide. Dass eine Cerezugabe die Ausbildung von Carbiden beeinflusst, konnten auch WANG et al. an einem HSS Stahl zeigen [WMS07, WLWe11]. In ihren Untersuchungen hat die Zugabe von Ce zu einer Veränderung der Carbidmorphologie geführt, die bei einer thermischen Wechselbelastung des Werkstoffs zu einer Reduzierung der Rissbildung beigetragen hat. Auch WANG et al. konnten an einem mikrolegierten Wälzlagerstahl eine Erhöhung der Schlagarbeit bei einem Gehalt von 0,02 Gew.% Ce und eine Erhöhung des Widerstands gegen Verschleiß und Korrosion feststellen [WLJe06, WLYe08].

Die für einen industriellen Prozess sinnvolle Zugabemenge an Kornfeinern liegt zwischen 0,2 bis 0,5 Gew.% [GKVe06]. Die größte Schwierigkeit liegt dabei in der Kontrolle der Einschlussgröße, da ansonsten die Zähigkeit des Werkstoffs nachlässt.

Zusammenfassend lässt sich aus den Untersuchungen der Literatur festhalten, dass Dispersoide mit einer geringen Gitterfehlpassung eine Kornfeinung begünstigen und dadurch der Anteil globularen Gefüges erhöht und die Größe der Körner verringert wird. Die Verbesserung mechanischer Eigenschaften ist in den meisten Fällen auf eine Erhöhung des Anteils nadeligen Ferrits oder die Veränderung der Carbidmorphologie zurück zu führen. Bei hochlegierten Stählen sind bessere Werkstoffeigenschaften bei verschiedenen Cergehalten

festgestellt worden. In niedriglegierten Stählen sind Gehalte zwischen 0 und 0,1 Gew.% Ce vorteilhaft.

2.2.2 Einfluss einer Cerzugabe auf die Oberflächenspannung des flüssigen Stahls

Wie in Kapitel 2.1.2 dargestellt, ist die Oberflächenspannung für die Erstarrung von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt der Einfluss einer Cerzugabe auf die Oberflächenspannung anhand der bekannten Literatur diskutiert, Randbedingungen für die experimentellen Untersuchungen festgelegt und offene Fragestellungen diskutiert.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Cer die Oberflächenspannung von Eisen verringert [GS99, And11]. GUO konnte dadurch eine Abnahme des Dendritenarmabstands bis zu einem Gehalt von etwa 300 bis 500 ppm [Ce] nachweisen. Die Ergebnisse zeigten jedoch keine Übereinstimmung mit dem Ansatz von HUNT, KURZ UND FISHER und KATTAMIS et al., der den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung σ , der Konzentration eines gelösten Elementen c_i und dem primären (λ_1) und sekundären Dendritenarmabstand (λ_2) herstellt [HL96, KF86, KCF67], wobei gilt, dass $c_0^I \neq c_0^{II}$:

$$\frac{\sigma^I}{\sigma^{II}} = \left(\frac{\lambda_1^I}{\lambda_1^{II}} \right)^4 \cdot \left(\frac{c_i^I}{c_i^{II}} \right) \quad (2.46)$$

$$\frac{\sigma^I}{\sigma^{II}} = \left(\frac{\lambda_2^I}{\lambda_2^{II}} \right)^3 \cdot \left(\frac{c_i^I}{c_i^{II}} \right) \quad (2.47)$$

Die auf Basis dieser Gleichungen bestimmte Änderung des Dendritenarmabstands ist deutlich kleiner als die experimentell ermittelte [GS99]. GUO et al. können in ihrer Publikation keine Erklärung für die Abweichungen zwischen Berechnung und Messung liefern. In Kapitel 2.1.2.4 S. 23 ist bereits dargestellt worden, dass insbesondere die Elemente der VI. Hauptgruppe, wie Sauerstoff und Schwefel, die Grenzflächenspannung massiv beeinflussen. Diese werden jedoch von GUO ET AL. in den Berechnungen nicht berücksichtigt, gleichwohl sie, wie in Kapitel 2.2.1 S.35 dargestellt, eine hohe Affinität zu Cer aufweisen und in Spuren fast immer im Stahl vorhanden sind.

Um den Einfluss von gelöstem Sauerstoff, Schwefel und Cer auf die Grenzflächenspannung zu bestimmen, kann die in Kapitel 2.1.2.4 vorgestellte SZYSZKOWSKI-Gleichung (2.31) S. 26 verwendet werden. BELTON hat diese durch Regression auf experimentell ermittelte Daten verschiedener Autoren an-

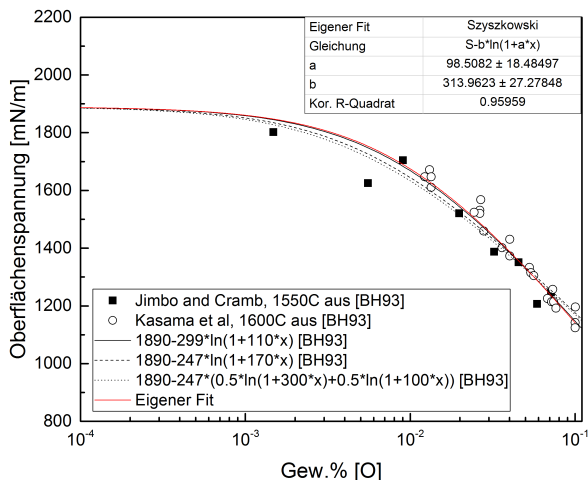


Abbildung 2.17: Logarithmische Darstellung zum Einfluss von Sauerstoff auf die Oberflächenspannung von Eisen; Daten entnommen aus [BH93] publiziert von [JC93, KMM83]; eigener Fit berechnet nach SZYSZKOWSKI

gewendet [BH93]. Das Ergebnis ist für Sauerstoff und Schwefel in den Abbildungen 2.17 und 2.18 dargestellt. Abbildung 2.17 ist zu entnehmen, dass die von BELTON ermittelten Fitfunktionen die experimentellen Daten von JIMBO UND CRAMB sowie von KASAMA et al. gut nachbilden [BH93]. Ein selbst durchgeführter Fit mit einer für reines Eisen angenommenen Oberflächenspannung von $S = 1890 \text{ mN/m}$ stimmt innerhalb der Standardabweichung am besten mit der Funktion $\sigma = 1890 \text{ mN/m} - 299 \cdot \ln(1 + 110x)$ überein; diese soll deshalb für die Berechnung der Oberflächenspannung in Kapitel 2.4 herangezogen werden.

Die verwendete Funktion beruht auf der Vorstellung einer Monolage, bei dem sich alle oberflächenaktiven Atome direkt in der ersten Atomlage befinden (vgl. Kapitel 2.1.2.4, S. 23). Alternativ kann auch das Modell der grenzflächenaktiven Doppellage verwendet werden. Bei diesem werden auch die Atome in der zweiten Atomlage in der Regression nach SZYSZKOWSKI berücksichtigt. Die Verteilung auf die beiden Lagen erfolgt dabei anhand eines festen Faktors. In Abbildung 2.17 ist dieser beispielsweise 0,5 (3. Gleichung

in Abbildung 2.17; gepunktete Linie), was bedeutet, dass sich die Sauerstoffatome gleichmäßig auf die beiden Atomlagen verteilen. Die damit erzielte Regression weist eine geringfügig bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten insbesondere bei höheren Gehalten auf. In dieser Arbeit soll jedoch der Monolagen-Ansatz verwendet werden, da er für die betrachteten Elementgehalte eine ausreichend hohe Übereinstimmung liefert.

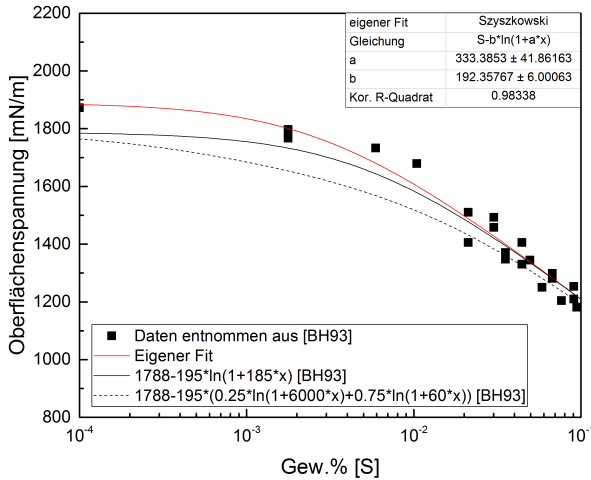


Abbildung 2.18: Logarithmische Darstellung zum Einfluss von Schwefel auf die Oberflächenspannung von Eisen; Daten entnommen aus [BH93] ursprünglich publiziert von [KU57, HK55, TTKSe61, ONK73, Dys63]; eigener Fit berechnet nach SZYSZKOWSKI

In Abbildung 2.18 ist der Einfluss von Schwefel auf die Oberflächenspannung von Eisen dargestellt. Analog zu Abbildung 2.17 wurden die experimentell ermittelten Ergebnisse mit Hilfe der SZYSZKOWSKI-Regression sowohl für das Modell der Monolage (durchgezogene, schwarze Linie), als auch das der Doppellage (gestrichelte, schwarze Linie) gefittet worden. Der selbst durchgeführte Fit nimmt im Gegensatz zu den Gleichungen aus [BH93] eine um 103 mN/m höhere Oberflächenspannung für reines Eisen an, damit eine Konsistenz zu der Regression für Sauerstoff besteht (vgl. Abbildung 2.17). Dieser Fit stimmt gut mit experimentellen Daten überein und wird für die weiteren Berechnungen in dieser Arbeit verwendet.

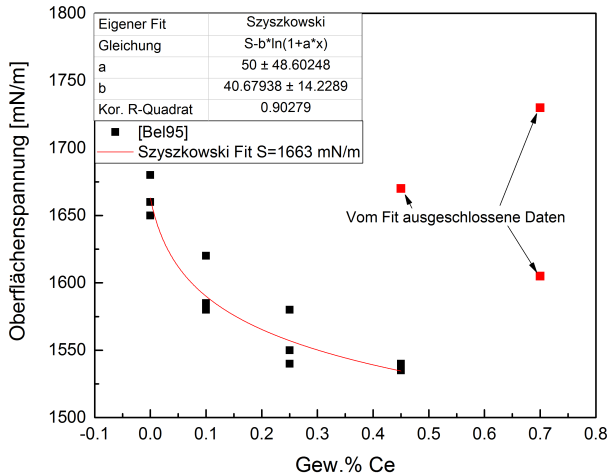


Abbildung 2.19: Einfluss von Cer auf die Oberflächenspannung von Eisen; Daten entnommen aus [VKBe65]

Die in der Literatur zur Verfügung stehenden Daten zum Einfluss von Cer auf die Oberflächenspannung von Eisen sind stark begrenzt, ein Fit der Daten steht nicht zur Verfügung [Kee13]. Die von VISHKAREV et al. ermittelten Daten in Abbildung 2.19 zeigen einen Abfall der Oberflächenspannung bis etwa 0,45 Gew.% Ce. Danach beginnt die Oberflächenspannung wieder anzusteigen (nicht im Fit enthalten). Die Autoren erklären dies durch die Reaktion des Cers mit dem Al_2O_3 -Röhrchen, das für die Blasendruckmethode verwendet wurde [VKBe65]. Dies führte zur Bildung einer Schlacke und zu fehlerhaften Messung der Oberflächenspannung. Die beobachtete Zunahme ist folglich nur auf die Messmethode zurückzuführen und kann für eine Regression vernachlässigt werden. Des Weiteren ist festzustellen, dass die von den Autoren gemessene Oberflächenspannung für reines Eisen etwa 225 mN/m niedriger ist als für die Regression mit Sauerstoff und Schwefel. Dies ist auf die Verwendung von ARMCÖ-Eisen für die Untersuchungen zurückzuführen. Dieses wies in den Untersuchungen einen Gehalt von 0,005 Gew.% S, 0,0028 Gew.% P und 0,003 Gew.% O auf. Die Absenkung der Oberflächenspannung von Eisen bei Anwesenheit von Sauerstoff und Schwefel beträgt unter Berück-

sichtigung der SZYSZKOWSKI-Gleichungen aus Abbildung 2.17 und 2.18 etwa 270 mN/m. Unter Berücksichtigung der Analysetoleranz kann damit die horizontale Verschiebung der Kurve erklärt werden.

Für die Bestimmung des Einflusses von Cer auf die Oberflächenspannung von reinem Eisen in dieser Arbeit wurden die Daten von VISHKAREV et al. mit der SZYSZKOWSKI-Gleichung gefittet und für reines Eisen der Schnittpunkt mit der Ordinate bei 1663 mN/m angenommen. Werte, die auf einen irregulären Anstieg der Oberflächenspannung hindeuten, wurden aus der Regression ausgeschlossen. Der resultierende Fit wurde anschließend durch eine horizontale Translation an die Gleichungen von Sauerstoff und Schwefel mit einer Oberflächenspannung von 1890 mN/m für reines Eisen angeglichen.

Für die Oberflächenspannung von Eisen unter Berücksichtigung geringer Gehalte von Sauerstoff, Schwefel und Cer wurde die folgende Gleichung aufgestellt:

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}} - k_B T \Gamma_i^0 \sum_i^j [x_j \ln(1 + K_i(j)x_i)] \quad (2.48)$$

$$\simeq \sigma_{\text{Fe}} - \sum_i^j [b_i \ln(1 + a_i x_i)] \quad (2.49)$$

$$= 1890 - \left(299 \cdot \ln(1 + 110x_{[\text{O}]}) + 192 \cdot \ln(1 + 333x_{[\text{S}]}) + 41 \cdot \ln(1 + 50x_{[\text{Ce}]}) \right) \quad (2.50)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ist in Gleichung (2.50) nicht berücksichtigt. Sie lässt sich jedoch näherungsweise durch die lineare Gleichung (2.52) beschreiben. Für reines Eisen liegen die Werte für die Steigung a in der Literatur zwischen 0,23 und 0,60. Die von KEENE ermittelte Temperaturabhängigkeit auf Basis der Literatur ist in Gleichung (2.52) dargestellt [Kee13].

$$\sigma(T) = \sigma_{T=0} - a \cdot T \quad (2.51)$$

$$= 2408 - 0,35 \cdot T \quad (2.52)$$

Da der Einfluss der Temperatur im Vergleich zum Einfluss der Elemente klein ist und im folgenden nur relative Änderungen durch die Zugabe von Cer verglichen werden sollen, wird die Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt.

Der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Gefügeausbildung ist bereits in Kapitel 2.1.2 S. 11 dargelegt worden. VISHKAREV et al. haben dies für den Einfluss von Cer, Lanthan, Praseodym und Cer-MM untersucht und eine Zunahme des Anteils globularen Gefüges bis 1 Gew.% Ce festgestellt. Dies gelang jedoch nur bei Vakuumbehandeltem ARMCO-Eisen, da bei diesem der Sauerstoffgehalt stark genug abgesenkt werden konnte. [VKBe65].

Der starke Einfluss von Sauerstoff auf die experimentell ermittelte Oberflächenspannung des Stahls hat sich auch in Untersuchungen von LI et al. gezeigt [LMR⁺88]. In Abbildung 2.20 ist die Veränderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit nach der Cerzugabe aufgetragen. Die Oberflächenspannung nimmt direkt nach der Zugabe ab, um anschließend über das Ursprungsmaß hinaus stark anzusteigen. Ab Minute fünf bis zehn fällt die Oberflächenspannung dann wieder leicht ab und nähert sich einem Wert leicht oberhalb des Ausgangswertes an.

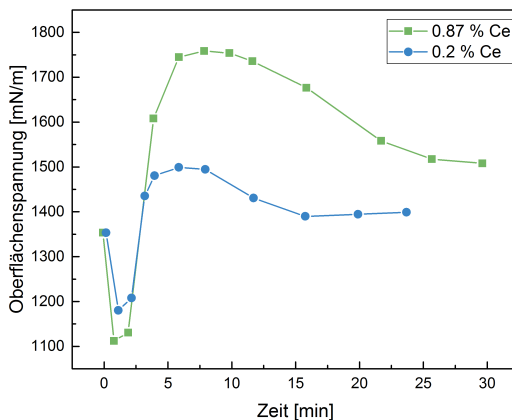


Abbildung 2.20: Veränderung der gemessenen Oberflächenspannung einer Stahlschmelze nach der Cerzugabe [LMR⁺88]

Die Autoren schlussfolgern aus diesem Verlauf, dass nach der Cerzugabe der Anteil gelösten Cers zunächst stark ansteigt, wodurch die Oberflächenspannung abfällt. Das Einsetzen der Reaktion von Cer mit dem im Stahl vorhandenen Sauerstoff reduziert die Anteile gelösten Cers und Sauerstoffs, wodurch die Oberflächenspannung stark ansteigt. Der anschließende Abfall

der Oberflächenspannung resultiert aus einer Sauerstoffaufnahme aus der Atmosphäre. Des Weiteren wurde von Li et al. die Feinung des globularen Gefüges nach einer Cerzugabe bei unterschiedlichen Zugabemethoden untersucht. Dabei konnte eine stärkere Kornfeinung bei einer Zugabe in der Gussform im Vergleich zu einer Zugabe im Ofen bestimmt werden. Die Autoren nehmen aus diesem Grund an, dass der kornfeinende Effekt durch Ceroxide vernachlässigbar ist und im wesentlichen auf dem Anteil gelösten Cers beruht [LMR⁺88]. Die Löslichkeit von Cer kann dafür gezielt durch eine Zugabe von Al, Ti und Nb erhöht werden [WLJe06].

Die starke Zeitabhängigkeit der Fällungsreaktion steht im Widerspruch zu Ergebnissen aus der Desoxidation von Stahlschmelzen mit Aluminium [Plu87]. Bei diesen erfolgte die Fällungsreaktion quasi instantan. Eine Ursache für das abweichende Verhalten von Cer in den Untersuchungen von Li wird von den Autoren nicht geliefert.

Die Wirkung des gelösten Cers ist dabei nicht ausschließlich auf das Primärgefüge begrenzt. So haben Liu et al. den Einfluss von Cer auf einen Stahl mit 0,2 Gew.% C, 1,5 Gew.% Mn, 0,09 Gew.% V und etwa 0,04 Gew.% Nb untersucht. Sie konnten dabei eine Erhöhung der Kerbschlagarbeit bei niedrigen Temperaturen durch die Zugabe von 47 ppm Ce nachweisen. Ursache ist eine Erhöhung des Anteils von Ferrit. Wird der Anteil von Cer weiter erhöht, tritt verstärkt Korngrenzenmartensit auf, der zu einer Versprödung bei niedrigen Temperaturen führt. Die Wirkung des Cers in diesem Stahl ist auf den Anteil des gelösten Cers zurückzuführen. Cerhaltige Dispersoide konnten in den Proben nicht nachgewiesen werden [LLJ12].

Zusammenfassend ergeben sich folgende wesentliche Erkenntnisse aus dem Einfluss einer Cerzugabe auf die Oberflächenspannung von Stahl:

- Gelöstes Cer senkt die Oberflächenspannung von Stahl.
- Die Wechselwirkung des Cers mit Sauerstoff und Schwefel sowie deren Einfluss auf die Oberflächenspannung ist in der Literatur nicht zusammenhängend betrachtet worden.
- Eine geringe Oberflächenspannung korreliert mit hohen Anteilen endogenen Gefüges und kleineren SDAA.
- Bei Anwesenheit von [O] und [S] ist der Anteil gelösten Cers im Stahl zeitabhängig. Eine Zugabe kurz vor der Erstarrung verbessert aus diesem Grund die Kornfeinung.

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

In den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit soll diesen Erkenntnissen Rechnung getragen werde, indem eine Zugabe des Cers möglichst kurz vor der Erstarrung angestrebt wird. Zudem soll im Gegensatz zu den bisher bekannten Untersuchungen der Einfluss von Sauerstoff und Schwefel explizit mit in die Bestimmung des Einflusses von Cer auf die Oberflächenspannung und deren Einfluss auf das Primärgefüge untersucht werden.

2.3 Versuchsaufbau und -durchführung

Auf Basis der im vorangegangenen Kapitel dargelegten Literatur wurden Versuche durchgeführt, um die einleitenden Fragestellungen zu beantworten. Dabei wurden die Einflussgrößen eines industriellen Umfelds bei der Herstellung von Strang- und Formguss berücksichtigt, um die Ergebnisse auf diese Prozesse übertragen zu können.

Für die Kornfeinung werden idealerweise sulfidische Dispersoide verwendet, da diese eine globulare Struktur und geringe Härte aufweisen. Ein negativer Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften durch die Kerbwirkung ist bei diesen am geringsten [GKVe06].

Zudem sollten die Dispersoide in der Schmelze erzeugt und nicht als oxidische oder sulfidische Partikel zugegeben. Die geringere Dichte solcher Verbindungen würde sonst dazu führen, dass sich diese nur schlecht in der Stahlschmelze verteilen oder sogar koagulieren. Für die Versuche wurden deshalb nur elementares Cer bzw. Vorlegierungen verwendet.

Es wurde nur reines Cer und kein Cer-MM verwendet, da Lanthan Cer substituiert und die Gitterfehlpassung dieser Verbindung größer 6 % ist [VWGK01]. Der Phosphorgehalt wurde im Stahl möglichst niedrig eingestellt [SLVe10, JMMe85].

Für die Untersuchungen wurden zwei niedrig legierte Stähle verwendet, ein ferritisch erstarrender Stahl mit 0,33 Gew.% C (1.6740) und ein austenitisch erstarrender Stahl mit 1 Gew.% C (1.3505). Diese Stähle wurden verwendet, da zum einen die Literatur im Bereich der niedriglegierten Stähle größere Schwierigkeiten in der industriellen Übertragbarkeit der wissenschaftlichen Ergebnisse und der Beschreibung des Einfluss einer Cerzugabe aufzeigt [GDZe18] und zum anderen, da die Zusammensetzungen bis auf den Kohlenstoff ähnlich und die beiden Stähle in der Literatur sehr gut untersucht sind.

Aus der Literatur ergeben sich für die simulativen und experimentellen Untersuchungen zur Behandlung von Stahlschmelzen mit Cer folgenden zentrale Fragestellungen, die es zu beantworten gilt:

1. Welchen Einfluss haben Art und Ausmaß der Desoxidation auf eine Behandlung der Stahlschmelze mit Cer?
2. Bei welcher Temperatur und zu welchem Zeitpunkt ist eine Behandlung mit Cer durchzuführen?
3. Welche Phasen scheiden sich durch eine Behandlung mit Cer aus und welcher Anteil bleibt im Stahl gelöst?

4. Wie verändert sich die Oberflächenspannung des Stahls durch Zugabe von Cer?
5. Welchen Einfluss hat die Zugabe von Cer auf die mechanischen Eigenschaften und das Primärgefüge von Stahl?

Die Untersuchungen wurden dazu in drei Teile gegliedert, dargestellt in Abbildung 2.21. Im ersten Schritt der Untersuchungen wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. Diese liefern Informationen zum Stabilitätsbereich der Phasen und dienen der Festlegung von Prozessparametern, die in den anschließenden Labor- und Industrierversuche benötigt wurden. In diesen Versuchen wurden die in der thermodynamischen Simulation erzielten Erkenntnisse verifiziert und geeignete Gehalte für eine Behandlung des Stahls mit Cer ermittelt. Abschließend wurde mit Hilfe von Phasenfeldsimulationen gezielt der Einfluss der Keimzahl betrachtet. Dazu wurden die in den experimentellen Untersuchungen vorliegenden Randbedingungen verwendet und einzelne Variablen variiert.

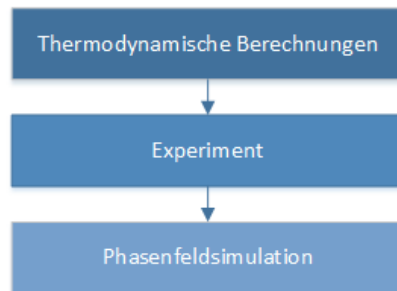


Abbildung 2.21: Schematisches Vorgehen bei den Untersuchungen

2.3.1 Thermodynamische Simulationen

Um Versuchs- und Analytikaufwand zu reduzieren, wurden thermodynamische Simulationen mit Hilfe der Softwares THERMOCALC² und FACTSAGE³ durchgeführt. Diese ermöglichen die Bestimmung des Stabilitätsbereichs verschiedener Dispersoide, der Gehalte von gelöstem Cer, Sauerstoff und Schwefel

²Version: 2018a; Datenbanken: TCFe 8 und 9; ©Thermo-Calc Software

³Version: 7.1; Datenbanken: FACTPs, FSstel, FToxid, FSmisc; ©Thermfact and GTT Technologies

sowie des Einflusses der Temperatur. Aus diesen Berechnungen wurden anschließend Fragestellungen für die experimentellen Versuche erarbeitet. Bei den Berechnungen wurde nach dem Schema in Abbildung 2.22 vorgegangen.

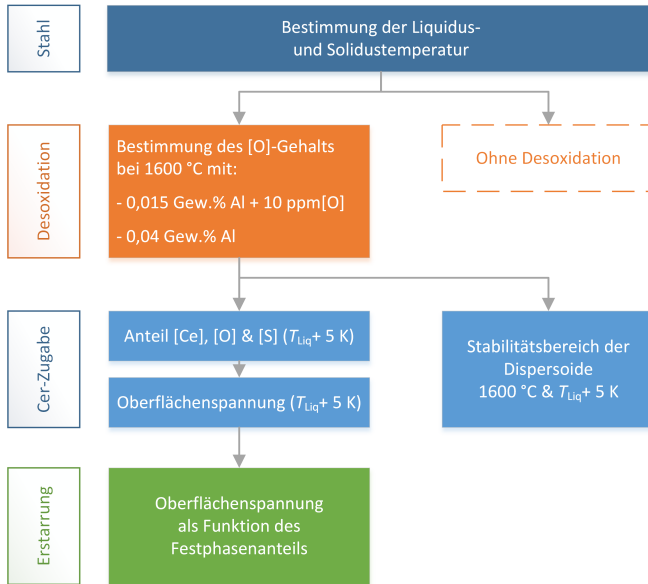


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des Vorgehens in der Simulation

Die Berechnungen wurden für die in Tabelle 2.4 aufgeführten Stähle durchgeführt.

Tabelle 2.4: Berücksichtigte Zusammensetzungen der Stähle in den thermodynamischen Berechnungen in Gewichtsprozent

Werkstoffnr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
1.6740	0.33	0.65	0.55	0.01	0.011	1.2	1.65	0.39	0.015-0.04
1.3505	1.00	0.21	0.36	0.01	0.011	1.5	0.00	0.00	0.015-0.04

In einem ersten Schritt wurden ausgehend von der Grundzusammensetzung der Stahlschmelze Liquidus- und Solidustemperatur bestimmt. Anschließend wurde der Einfluss einer Desoxidation mit Aluminium auf die Zusammensetzung der Schmelze ermittelt, da der Anteil gelösten Sauerstoffs entscheidend für die Art der sich bildenden Dispersoide bei einer Behandlung mit Cer

ist. Eine Behandlung der Schmelze ohne vorherige Desoxidation wurde aus folgenden Gründen nicht verfolgt:

1. Ein Großteil des Cers würde mit Sauerstoff zu Ce_2O_3 reagieren. Dieses hat eine größere Gitterfehlpassung als die Cersulfide (vgl. Tabelle 5.4, S. 226)
2. Um eine ausreichende Desoxidation durch Cer zu erzielen, sind größere Mengen nötig. Der Einsatz von Aluminium ist an dieser Stelle wirtschaftlicher.

Für eine Desoxidation bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ wurden jeweils zwei verschiedene Fälle betrachtet. Zum einen wurde der Gleichgewichtssauerstoffgehalt für einen Aluminiumgehalt von 0,04 Gew.% und einer Aktivität des Al_2O_3 von eins berechnet. Dieser Aluminiumgehalt ist als obere Grenze gängiger Herstellungsvorschriften im Stahlguss zu betrachten und resultiert in einem minimalen Sauerstoffgehalt. Zum anderen wurde der Gleichgewichtssauerstoffgehalt für einen Aluminiumgehalt von 0,015 Gew.% berechnet und zusätzlich 10 ppm [O] addiert. Das war der für die folgenden Berechnungen maximale Sauerstoffgehalt. Dieser Wert berücksichtigt, dass in realen Prozessen in der Regel nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird und dass noch Sauerstoff aus der Atmosphäre oder in oxidischen Verbindungen zur Verfügung steht [Sch83].

In einem zweiten Schritt wurde unter Verwendung der berechneten Sauerstoffgehalte das Gleichgewicht nach einer Behandlung mit Cer bestimmt. Im ersten Teil dieser Berechnungen wurde der Stabilitätsbereich der Dispersoide ermittelt, zum einen direkt nach der Behandlung der Schmelze bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ und zum anderen nach der Abkühlung der Schmelze bis 5 K über Liquidustemperatur. Die bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmten Dispersoide entstehen direkt nach der Zugabe von Cer und können in Abhängigkeit von Haltezeit der Schmelze bis zum Einsetzen der Erstarrung koagulieren. Dispersoide, die erst bei der Abkühlung in der Form und damit kurz vor der Erstarrung entstehen, steht dafür eine deutlich kürzere Zeitspanne zur Verfügung, weshalb sie nicht berücksichtigt werden müssen. Für die Kornfeinung ist es von großer Bedeutung, dass bis zum Einsetzen der Erstarrung eine ausreichende Menge von Keimstellen zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wurde der Stabilitätsbereich der Dispersoide 5 K oberhalb der Liquidustemperatur bestimmt.

Im zweiten Teil der Berechnungen wurde der Anteil von gelöstem [Ce], [O] und [S] 5 K oberhalb der Liquidustemperatur bestimmt. Aus diesen Gehalten

wurde anschließend die Oberflächenspannung des flüssigen Stahls berechnet, die während der Keimbildung vorherrscht. Niedrige Oberflächenspannungen zu Beginn der Erstarrung begünstigen eine gute Benetzung von Dispersoiden (vgl. Kapitel 2.1.2.4, S. 23), was eine erfolgreiche Kornfeinung unterstützt.

Abschließend erfolgte die Bestimmung der Oberflächenspannung im Erstarrungsverlauf, um daraus die Warmrissneigung abzuleiten. Dies war möglich, da die „Belastbarkeit“ der Restschmelze mit der Oberflächenspannung korreliert. Zudem entstehen Warmrisse auch dadurch, dass keine Schmelze mehr zwischen die Dendriten gelangt. Eine hohe Kapillarkraft, die ebenfalls mit der Oberflächenspannung korreliert, ist daher wünschenswert [Küp65].

2.3.2 Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen sollen zum einen die thermodynamischen Simulationen verifizieren und zum anderen helfen, die einleitenden Fragestellungen zu beantworten. Das betrifft die Untersuchung zum Einfluss und Anteil gelösten Cers, die Bestimmung einer optimalen Zugabemenge, die Bestimmung des Einflusses der Erstarrungszeit auf die Kornfeinung sowie die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf den Industriemaßstab.

2.3.2.1 Einfluss und Anteil des gelösten Cers im Stahl

Für die Versuche wurde der Stahl 1.3505 mit 1 Gew.% C und 1,5 Gew.% Cr in einem kernlosen Mittelfrequenzinduktionsofen mit einer Wirkleistung von maximal 125 kW erschmolzen. Als Ofenzustellung wurde eine neutrale, spinellbildende Feuerfestmasse mit der Zusammensetzung in Tabelle 2.5 verwendet.

Tabelle 2.5: Zusammensetzung der Feuerfestmasse

Mineral	Anteil in Gew.-%
Al_2O_3	87,4
MgO	11,9
SiO_2	0,2
Fe_2O_3	<0,1

Als Einsatzmaterialien wurden 115 kg niedriglegierter Stahl und geeignete Legierungsmittel verwendet. Nach einer Aufschmelzzeit von zwei Stunden ist die Stahlschmelze bei einer Temperatur von 1600 °C auf die Zielzusam-

mensetzung nach Tabelle 2.6 angepasst und mit Hilfe eines Spektrometers kontrolliert worden (siehe Kapitel 2.3.4.3, S. 66):

Tabelle 2.6: Zielzusammensetzung der Legierung nach der Desoxidation in Gewichtsprozent

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
1,00	0,31	0,43	0,003	0,005	1,40	0,04

Während der gesamten Versuchszeit wurden die Schmelze durch eine Argonspülung und einen wassergekühlte Haube vor der Aufnahme von Sauerstoff oder Stickstoff geschützt sowie die Temperatur konstant und die Badoberfläche schlackefrei gehalten. Entstandene Schlacke, bspw. nach der Zugabe von Legierungselementen, wurde entfernt. Der Sauerstoffgehalt wurde durch eine gezielte Desoxidation mit Aluminium abgesenkt (Zielgehalt: 0,04 Gew.% Al) und nach einer Haltezeit von 2 min eine Probe mit einer Masse von ca. 2,5 kg entnommen. Diese wurde als Referenz in eine zylindrische, furanharzgebundene Quarzsandform mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Höhe von 180 mm gegossen (siehe auch Abbildung 2.23, S. 55). Anschließend wurden 590 g einer kommerziellen Cer-Vorlegierung in die Schmelze gegeben, was etwa 0,05 Gew.% Ce in der Schmelze entspricht. Die Vorlegierung gewährleistet eine gleichmäßige Verteilung des Cers und einen geringen Abbrand bei der Zugabe. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2.7 dargestellt.

Tabelle 2.7: Zusammensetzung der Vorlegierung in Gewichtsprozent
(StainSeed; Hersteller: Elkem AS)

Ce	Cr	Si	Fe	Rest
11,9	32,5	21,1	30,3	4,2

Eine Minute nach der Zugabe der Vorlegierung wurde analog zur Referenzprobe mithilfe eines keramischen Löffels die erste Probe entnommen und in die zylindrische Form gegossen. Dies wurde im Abstand von 10 Minuten noch dreimal wiederholt.

Die erstarrten Proben wurden anschließend mit Stahlgranulat gestrahlt und drei Proben nach dem Schema in Abbildung 2.23 herausgetrennt. Zwei Proben wurden für die metallographische Untersuchung (Kapitel 2.3.4.1, S. 65) und eine Probe für die methanolische Elektrolyse (Kapitel 2.3.4.5, S. 67) verwendet.

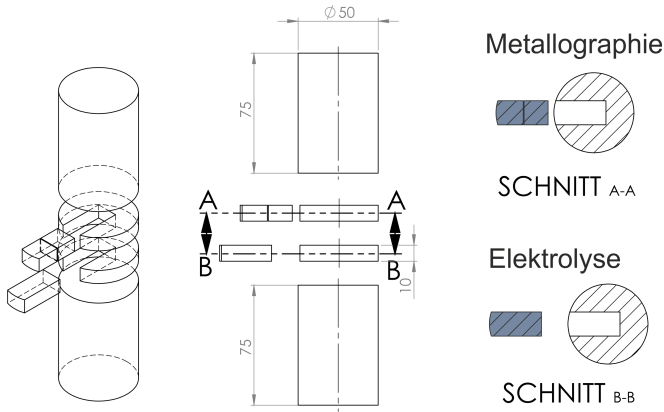


Abbildung 2.23: Explosionsansicht zur Darstellung der Probenposition in den gegossenen Zylinderproben

Zunächst wurden die Proben für die Gefügeanalyse, wie in Kapitel 2.3.4.1 (S. 65) beschrieben, präpariert und bei 500facher Vergrößerung aufgenommen, um den Einschlussgehalt zu bestimmen. Für die Bestimmung des SDAA wurden die Proben so lange nach JURICH mit konzentrierter Schwefelsäure und kristallisierter Borsäure (1 g/10 ml) als Bodenkörper geätzt und poliert [Has03], bis das Primärgefüge sichtbar wurde. Die geätzten Proben wurden anschließend ebenfalls bei 500facher Vergrößerung aufgenommen. Der sekundäre Dendritenarmabstand wurde in den angefertigten Aufnahmen in Anlehnung an die BDG Richtlinie P220 im Intervall von 0-5, 5-10, 10-15, 15-20 und 20-25 mm ausgehend von der Gussoberfläche ($x = 0$) an mindestens 10 Dendriten bestimmt. Dazu wurde ein Messraster, wie in Abbildung 2.24 dargestellt, über die Aufnahme gelegt.

2.3.2.2 Einfluss des Cergehalts auf die Erstarrung

Die Herstellung der Schmelze zur Bestimmung des Einfluss des Cergehalts auf die Erstarrung erfolgte analog zu den Untersuchungen in Kapitel 2.3.2.1 (S. 53). Nach Erreichen der Zielzusammensetzung (siehe Tabelle 2.6, S.54) wurde die Schmelze mit Aluminium teildesoxidiert (Zielgehalt: 0,01 Gew.% Al) und direkt aus dem Ofen in eine furanharzgebundene Y2-Form (Dimensionen aus Abbildung 2.28 S. 59) gegossen. So konnte die Abgusstemperatur im Vergleich zum Abguss mit einer Pfanne über mehrere Proben hinweg konstant

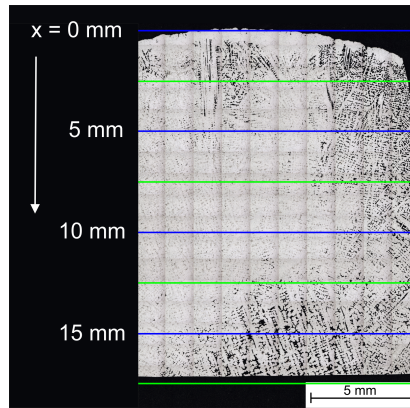


Abbildung 2.24: Bereiche zur Messung des SDAA in den Zylinderproben

bei 1620 °C gehalten werden. Während des Abgusses wurden zwischen 0 und 0,1 Gew.% Ce zusammen mit 4 g Aluminium für die Endesoxidation in den Gießstrahl gegeben (Zielgehalt: 0,04 Gew.% Al). Dabei wurde eine Versuchsreihe mit metallischem Cer und eine weitere mit der Cer-Vorlegierung ELKEM-StainSeed durchgeführt.

Bei den Versuchen mit der Vorlegierung wurden zusätzlich noch Elektrolyt-eisen, Ferrochrom und Ferrosilizium beim Abstich legiert, um zu gewährleisten, dass alle Proben dieselbe Endzusammensetzung aufweisen.

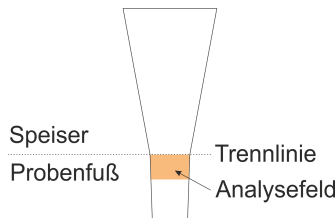


Abbildung 2.25: Analysefeld zur Bestimmung des Anteils globularen Gefüges

Die erstarrten Proben wurden anschließend mit Stahlgranulat gestrahlt und im Zentrum des Fußes wurde eine Probe für die metallographische Auswertung entnommen. Die wurde anschließend eingebettet, metallographisch präpariert und für 45 Sekunden in Pikrinsäure geätzt. Abschließend wurde die geätzte Probe noch einmal kurz poliert und bei 500facher Vergrößerung unter dem Auflichtmikroskop vollständig aufgenommen. Durch die Ätzung mit Pikrin-

säure wird das Makrogefüge sichtbar und kann anhand der dendritischen Struktur und der hervortretenden Austenitkorngrenzen in endogenes und exogenes Gefüge unterteilt werden. Die Gefügeanteile werden in einem etwa einen Zentimeter breiten Analysefeld in der Nähe der Schnittlinie ermittelt, dargestellt in Abbildung 2.25.

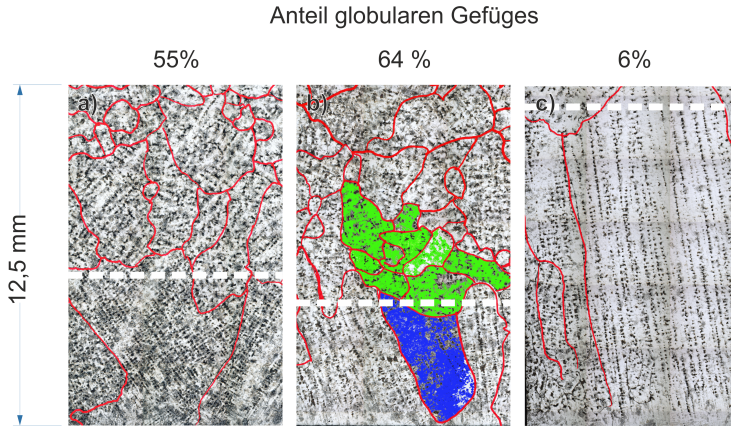


Abbildung 2.26: Methode zur Bestimmung des Anteils globularen Gefüges aus den Y2-Proben; rot: Austenitkorngrenzen, weiß: Übergang endogen-exogen, blau: exogenes Korn, grün: endogene Körner

In Abbildung 2.26 ist beispielhaft an drei verschiedenen Gefügebildungen dargestellt, wie zwischen endogenem und exogenem Gefüge unterschieden werden kann. Die Austenitkorngrenzen wurden dazu rot nachgezeichnet, um diese besser sichtbar zu machen. Es ist zu erkennen, wie die endogenen Körner, in 2.26 grün dargestellt, in Länge und Breite in etwa gleich sind, wohingegen ein exogenes Korn (blau) deutlich eine bevorzugte Wachstumsrichtung aufweist.

2.3.2.3 Einfluss der Erstarrungszeit auf die Kornfeinung

Zur Bestimmung des Einflusses der Erstarrungszeit auf die Kornfeinung mit Cer wurden 150 kg eines ferritisch erstarrenden Vergütungsstahls (1.6740) analog zu den Versuchen in Kapitel 2.3.2.1 im Mittelfrequenzinduktionsofen unter Argon-Schutzatmosphäre erschmolzen. Für diese Versuche wurde der ferritisch erstarrende Stahl verwendet, da die Literaturrecherche eine sehr geringe Gitterfehlpassung von Cersulfiden zum Ferrit gezeigt hat und diese

Sulfide zur Koagulation neigen (siehe Tabelle 2.2 (S. 2.2) und 5.4 (S. 226)). Es wurde daher ein ausgeprägter zeitabhängiger Effekt erwartet.

Als Einsatzmaterialien wurden ein niedriglegierter Stahl und geeignete Legierungselemente verwendet, um die angestrebte Zielzusammensetzung in Tabelle 2.8 zu erzielen. Diese wurde während des Versuchs mit Hilfe eines Spektrometers kontrolliert (siehe Kapitel 2.3.4.3, S. 66).

Tabelle 2.8: Zielzusammensetzung der Legierung nach der Desoxidation in Gewichtsprozent

C	Ni	Cr	Mo	Al
0,30-0,36	1,50-1,80	0,90-1,20	0,35-0,50	0,04

Von der erzeugten Stahlschmelze wurden ca. 40 kg in eine neutral zugestellte (Al_2O_3 -Basis), auf ca. 1100 °C Oberflächentemperatur vorgewärmte Pfanne gegossen. Während des Abstichs wurde die Cer-Vorlegierung in den Gießstrahl gegeben, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Anschließend wurde die Schmelze in eine furanharzgebundene Quarzsandform mit einer Y2- sowie einer Y4-Form nach DIN EN 1563 gegossen. Diese verfügen über ein gemeinsames Gieß- und Anschnittsystem wodurch eine parallele, steigende Formfüllung erfolgt, dargestellt in Abbildung 2.27. Der Unterschied in der Wandstärke von 50 mm führt in den beiden Y-Formen zu einer Erhöhung der Erstarrungszeit von 3 min auf 11 min. Die Dimensionen des Modells sind dem Anhang auf S. 219 in Abbildung 5.7 zu entnehmen.

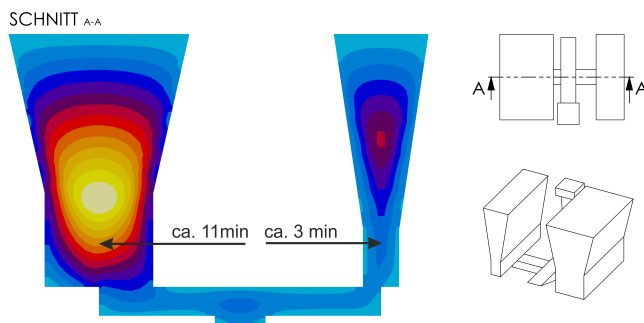


Abbildung 2.27: Simulierte Erstarrungszeit der Y2- und Y4-Probe (MagmaSoft Version 5.3); Dimensionen der Y-Proben im Anhang in Abbildung 5.7 S. 219

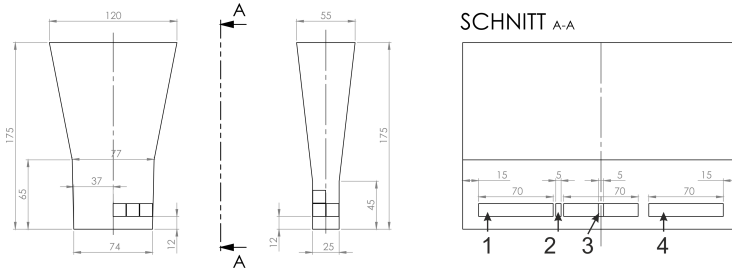


Abbildung 2.28: Position der entnommenen Proben 1 & 2 Gusszustand, 3 & 4 wärmebehandelt; 1 & 4 Zugproben und 2 & 3 Metallographieproben; Y2-Form rechts und Y4-Form links

Die in der Simulation angenommene Abgusstemperatur beträgt 1600 °C und die notwendigen thermophysikalischen Kennwerte wurden in THERMOCALC (TCFE8) ermittelt. Nach dem Abguss der Proben werden diese gesägt und in zwei Chargen aufgeteilt (Abbildung 2.28). Während die eine Charge zu Zug- (1) und Metallographieproben (2) weiterverarbeitet wurde, war für die andere noch eine Wärmebehandlung vorgesehen (3 und 4). Die Metallographieproben (3) für die Wärmebehandlung sind besaßen zunächst die Dimension der Zugproben (12x12x70 mm) und wurden erst nach der Behandlung auf Endabmessungen geschnitten.

Bei der Wärmebehandlung in einem widerstandsbeheizten Ofen unter Luftatmosphäre wurden die Proben in einem Korb zunächst bis 30 K oberhalb von A_{c3} bei 782 °C mit einer Aufheizrate von 7,5 K/min erwärmt⁴. Bei dieser Temperatur wurden die Proben für $t_n = 26$ min gehalten, bestimmt mit der empirischen Gleichung (2.53) unter Berücksichtigung der Probenstärke d_{Probe} [Ruh58].

$$\frac{1}{\text{min}} \cdot t_n = 20 + \frac{d_{\text{Probe}}}{2 \text{ mm}} \quad (2.53)$$

Nach dieser Zeit wurden die Proben aus dem Ofen entnommen und direkt im Wasserbad abgeschreckt. Anschließend wurden die Proben noch bei 500 °C in einem widerstandsbeheizten Ofen für eine Stunde angelassen. Die so erzeugten Proben wurden für die metallographische Präparation vorbereitet oder zu Zugproben nach DIN 50125 Form B mit einem Prüfdurchmesser von 6 mm verarbeitet.

⁴Berechnet mit THERMOCALC TCFE 8

2.3.2.4 Zugabe einer Cervorlegierung im kontinuierlichen Stranggussverfahren

Das kontinuierliche Stranggussverfahren bietet im Vergleich zum Sandguss stabile Prozessparameter und eine nahezu vollständige Abschirmung gegenüber der Atmosphäre. Aus diesem Grund wurde an einer Knüppelstranggussanlage mit 6 Strängen in einem Strang eine cerhaltige Vorlegierung unter Stickstoffatmosphäre eingespult werden. Die Knüppel haben eine Querschnittsfläche von $125 \times 125 \text{ mm}^2$. In diesem Versuch sollte geklärt werden, ob die Zugabe einer Cervorlegierung prozesssicher im Stranggussverfahren möglich ist und welche Gehalte erreicht werden können. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.29 gezeigt. Der Draht wurde dabei über eine Öffnung im Faltenbalg, der unter Stickstoffüberdruck betrieben wurde, im Bogen in den freien Gießstrahl geführt. Dort hat sich dieser aufgelöst und wurde aufgrund der starken Konvektion in der gesamten Schmelze verteilt.

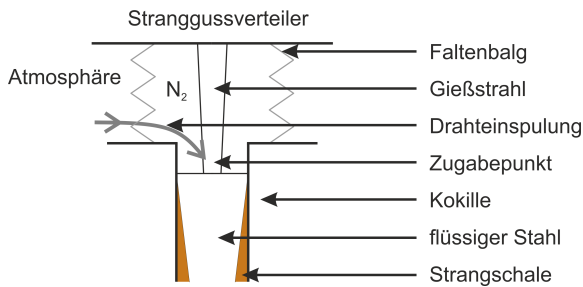


Abbildung 2.29: Schematischer Aufbau zur Einspulation von Draht in die Stranggusskokille

Die für die Behandlung vorgesehene Vorlegierung ist aufgrund der spröden Struktur nicht geeignet, um als Draht gezogen zu werden und in der Zuführung eine ausreichende Duktilität zu gewährleisten. Eine Verwendung von reinem Cer oder Cer-MM ist aufgrund der Entzündlichkeit des Materials nicht prozesssicher möglich. Aus diesen Gründen wurde für die Versuche ein Fülldraht mit einem Durchmesser von 3,2 mm angefertigt, im Querschliff zu sehen in Abbildung 2.30. Dieser besteht aus einem ca. 0,3 mm starken Stahlmantel (Abbildung 2.30 a)), der mit einer Vorlegierung mit einem Cergehalt von 20,2 Gew.% und einer Korngröße zwischen 0 und 1 mm befüllt wurde. Die Verteilung der cerhaltigen Phasen in der Vorlegierung sind gut unter polarisiertem Licht in Abbildung 2.30 d) zu erkennen. Das dazu ver-

wendete Verfahren ist Standard für die Herstellung von Schweißfülldrähten. Die Verwendung eines Fülldraht hat den Vorteil, dass im Gegensatz zu einem Volldraht das Material deutlich schneller aufschmilzt und sich somit homogener in der Schmelze verteilen kann. Gleichzeitig wird ein Durchbrechen der Strangschale durch den Draht vermieden.

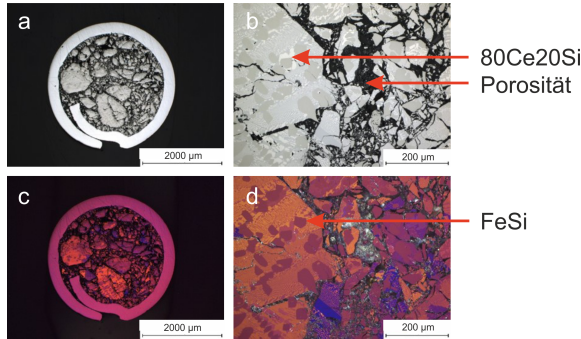


Abbildung 2.30: Querschliff des Fülldrahts a), c) 50facher Vergrößerung und b), d) mit 100facher Vergrößerung sowie a), b) ohne und c), d) mit Polarisationsfilter aufgenommen

Der Draht besitzt ein spezifisches Gewicht von ca. 42 g/m und einen mittleren Cergehalt von 10 Gew.%. Der Cergehalt x_{Ce} im vergossenen Stahl lässt sich damit in Abhängigkeit von der Drahteinspulgeschwindigkeit v_{Draht} , der Querschnittfläche der Stranggusskokille A_{Kokille} und der Gießgeschwindigkeit v_{Giess} bei vollständigem Ausbringen nach Gleichung 2.54 berechnen.

$$x_{\text{Ce}} = \frac{v_{\text{Draht}} \cdot 0,042 \text{ kg/m} \cdot 10 \text{ Gew.}\%}{v_{\text{Giess}} \cdot A_{\text{Kokille}} \cdot \rho_{\text{Stahl}}} \quad (2.54)$$

Für den Versuch wurde ein niedrig legierter Baustahl mit der folgenden Zusammensetzung vergossen:

Tabelle 2.9: Zusammensetzung des Stahls für die Einspulversuche in der Stranggusskokille in Gewichtsprozent

C	Si	Mn	P	S	Cu	Al
0,093	0,175	0,593	0,016	0,005	0,25	0,0016

Für den Versuch wurde der sechste Strang der Stranggussanlage mit der Einspulvorrichtung ausgestattet. Als Vergleichsstrang diente der erste Strang;

dieser liegt ebenso am äußeren Ende des Stranggussverteilers und im selben Abstand zum Schattenrohr. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Verteilung der Einschlüsse, die Temperatur und die Abkühlbedingungen während der Erstarrung nahezu identisch sind. Damit lassen sich Einflüsse einer Cerzugabe getrennt von anderen Größen betrachten.

Nach dem Abguss wurden aus den im Wendekühlbett abgekühlten Knüppeln Probenscheiben für metallographische Untersuchungen entnommen, jeweils für den Versuchsstrang Nr. 6 als auch für den Vergleichsstrang Nr. 1. Aus diesen Scheiben wurden jeweils drei Proben ausgehend von der Strangoberseite mittig bis ins Zentrum geschnitten. Diese wurden für eine metallographische Auswertung präpariert und anschließend mittels VMET-Verfahren der Firma VESUVIUS untersucht. Dafür wird eine Fläche von 100 mm^2 der Probe mit einem EDX-Strahl abgerastert. Dabei erkennt das System auf Basis der chemischen Zusammensetzung und eines vorgegebenen Katalogs verschiedene Einschlusstypen und ordnet diese zu. Gleichzeitig wird beim Auftreten eines Einschlusses dieser sternförmig abgerastert, um die Morphologie und Größe bestimmen zu können [Shi18]. Dadurch entsteht ein detailliertes Bild über die auftretenden Einschlüsse innerhalb der Probe mit sehr hoher Auflösung.

Ein weiterer Teil der Knüppel wurde im Warmwalzwerk zu Draht mit einem Durchmesser 7,5 mm weiterverarbeitet und anschließend mechanisch im Zugversuch geprüft. Dafür wurden zwei Prüfungen vorgesehen. Zum einen wurde der Draht direkt mit einer Universalprüfmaschine zerrissen und zum anderen wurden aus dem Draht je drei Proben nach DIN 50125 Form A ($d_0 = 5\text{ mm}$) angefertigt und ebenfalls geprüft. Zudem wurden aus dem Draht je drei ca 2,5 cm lange Stücke entnommen und ein Querschliff angefertigt, um die Einschlussmorphologie bewerten zu können.

2.3.3 Phasenfeldsimulation

Ergebnisse aus der Literatur und die durchgeführten Untersuchungen haben einen Einfluss der Zahl der Dispersoide auf den SDAA gezeigt (siehe Kapitel 2.4.2.3, S. 99 oder [GS99]). Inwieweit dieser Einfluss direkt aus den Dispersoiden oder aus dem Anteil gelöster Elemente resultiert, wird jedoch in der Literatur noch widersprüchlich diskutiert [Tut12, GS99]. Während der Einfluss der gelösten Elemente auf den SDAA geklärt ist, wird für den Einfluss der Dispersoide angenommen, dass die Veränderung des zeitabhängigen Festphasenanteils zu einer veränderten Ostwaldreifung führt. So begünstigen hohe Keimzahlen einen schnellen Anstieg des Festphasenanteils zu Beginn, wo-

durch der Zeitraum für Ostwaldreifung kürzer ist und der im Gefüge sichtbare SDAA kleiner ist [Tut12]. Die Literatur liefert dafür keine eindeutigen Belege, da es nur bedingt möglich ist, den Anteil von Dispersoiden und den Anteil gelösten Cers, Sauerstoffs und Schwefels getrennt voneinander einzustellen. Zudem können Dispersoide, die zum Beginn der Erstarrung vorliegen, *ex situ* nicht von denen unterschieden werden, die sich erst während der Erstarrung ausscheiden. In Phasenfeldsimulationen lassen sich gezielt solche Randbedingungen definieren. Durch numerische Simulation werden in der Phasenfeldmethode die Grenzflächen zwischen zwei oder mehr Phasen beschrieben. In der Phasenfeldsimulation können so die Strukturen, z.B. bei der Erstarrung, und der Verlauf der Grenzflächen im zeitlichen Verlauf betrachtet werden.

In den Simulationen wurde so der Einfluss unterschiedlicher Keimstellendichten auf die Ausbildung des SDAA untersucht. Dafür wurden zunächst die Bedingungen des experimentellen Versuchsaufbaus in Kapitel 2.3.2.3 (S. 57) in der Y2-Probe nachempfunden. Aufgrund der Komplexität realer Legierungssysteme wurden in der Simulation nur die vier Hauptkomponenten berücksichtigt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2.10 dargestellt.

Tabelle 2.10: Berücksichtigte Zusammensetzung in der Phasenfeldsimulation in Gewichtsprozent

C	Cr	Ni	Fe
0,33	1,20	1,65	Rest

Für die Berechnungen wurde des Weiteren eine konstante Wärmestromdichte \dot{q} angenommen, die aus der simulierten Abkühlungsgeschwindigkeit in der Y2 Probe berechnet wurde. Die verwendeten Randbedingungen sind:

Tabelle 2.11: Berücksichtigte Randbedingungen in der Phasenfeldsimulation

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Dichte	ρ	7050	kg/m ³
Wärmekapazität	c_p	500	J/(kg·K)
Abkühlungsgeschwindigkeit	dT/dt	3	K/s
Wärmestromdichte	\dot{q}	12,075	J/(cm ² ·s)

Anschließend wurde eine Parameterstudie durch Variation der Keimstellendichte und der Abkühlungsgeschwindigkeit durchgeführt. Dazu wurde das

Wachstum eines Dendriten in einem 2D-Modell berechnet. Der Ursprung, bzw. die initiierte Keimstelle lag in einem quadratischen Simulationsfeld, wie in Abbildung 2.31 dargestellt, in der linken unteren Ecke. Anschließend wurde die Größe des primären Dendritenarms durch Variation der Länge L in der Simulation verändert. Die Länge L entspricht dabei der halben Korngröße bei einem vollständig symmetrischem Wachstum.

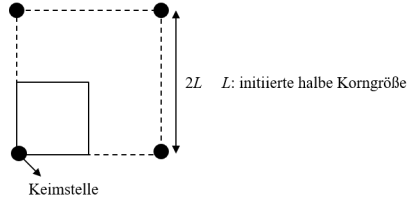


Abbildung 2.31: Simulierte Zelle in der Phasensfeldsimulation mit gekennzeichnetem Ausgangspunkt des Keimwachstums und der initiierten halben Korngröße L

Der simulierte SDAA wurde anhand von 2D-Darstellungen durch die Bildauswertesoftware IMAGEJ bestimmt. Dafür wurde die aus der Phasensfeldsimulation errechnete Mikroseigerung in eine Binärfarbindarstellung umgewandelt und anhand von definierten Schnittrlinien ein Profil ermittelt. In Abbildung 2.32 ist das Vorgehen beispielhaft dargestellt. Dabei wird bereits deutlich, dass in Abhängigkeit von der Position der Schnittrlinien der SDAA stark variiert. So weist der horizontale Schnitt in der Mitte H_M einen mittleren SDAA von etwa $600\text{ }\mu\text{m}$ und der am Bildrand H_B von etwa $200\text{ }\mu\text{m}$ auf.

In den Untersuchungen soll aus diesem Grund der SDAA nur in direkter Nähe zum primären Dendritenarm, in der Abbildung am Bildrand unten oder links (H_B und V_L), bestimmt werden. Dabei wird das Verfahren A und B nach VANDERSLUIS UND RAVINDRA verwendet [VR17], bei dem sich der SDAA nach Gleichung 2.55 mit der gemessenen Länge des primären Dendritenarms L_m und der Anzahl der sekundären Arme N auf einer Seite des Arms berechnet.

$$\text{SDAA} = \frac{L_m}{N - 1} \quad (2.55)$$

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurden bei der Messung der Dendriten nur diese berücksichtigt, die nicht durch einen sekundären Arm vom benachbarten primären Arm gekreuzt wurden oder aufgrund ihrer Struktur selber als primärer Arm erscheinen.

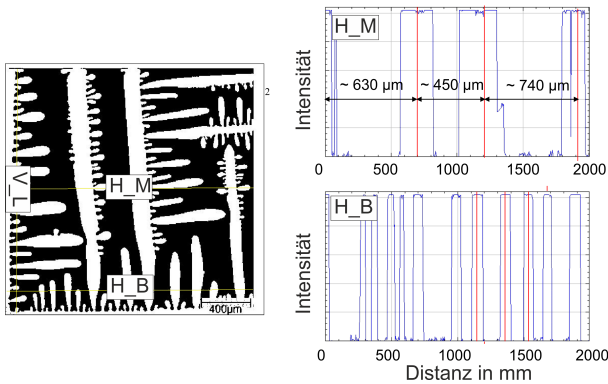


Abbildung 2.32: Messung des SDAA (rechts) aus einer Binärfarbindarstellung (links) im Schnittverfahren

2.3.4 Angewandte Analysemethoden

Zuerst werden im folgenden Kapitel jedoch die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden und die Anlagenspezifikationen dargestellt.

2.3.4.1 Gefügeanalyse

Die Proben für die metallographische Analyse wurden bei der mechanischen Bearbeitung durch Kühlmittel vor einer Erwärmung geschützt. Anschließend wurden diese in kaltpolymerisierendem Harz (Demotec 35) eingebettet. Diese eingebetteten Proben wurden unter Zugabe von Wasser auf SiC-Papier bis zur Körnung 1200 geschliffen. Um eine ausreichende Oberflächengüte zu erzielen wurden die Proben abschließend mithilfe einer Diamantsuspension von 3 bis 1 µm poliert. Für die Darstellung von nicht direkt sichtbaren Gefügebestandteilen wurden individuell für die Proben ausgewählte Ätzmittel (siehe Kapitel 2.3.2, S. 2.3.2) verwendet.

Die für die Gefügeanalyse erzeugten Proben wurden mit einem Auflichtmikroskop (Zeiss), das mit einem Kamerasystem zur digitalen Dokumentation von Gefügaufnahmen (PixelFerber) ausgestattet ist, aufgenommen. Dies hat die systematische Erfassung von metallographisch präparierten Proben mit bis zu 1000facher Vergrößerung ermöglicht. Die Digitalaufnahmen wurden je nach Bedarf anschließend mittels Software (PixelFerber) auf spezielle Merkmale hin untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde diese unterstützend zur

Erfassung der sekundären Dendritenarmabstände und zur Bestimmung der Einschlussverteilung mittels Grauwertanalyse verwendet.

2.3.4.2 Phasenanalyse

Die Rasterlektronenmikroskopie ermöglicht im Vergleich zur Auflichtmikroskopie eine höhere Auflösung und zudem, bei Verwendung geeigneter Sensoren, die halbquantitative chemische Analyse von Phasen. Das für die Untersuchungen verwendete Rasterlektronenmikroskop (REM CamScan CS 44) ist mit einem Robinson-Rückstreuelektronendetektor zur Darstellung der Materialkontraste und einem Sekundärelektronendetektor zur Darstellung der Topographie ausgestattet. Zur halbquantitativen chemischen Analyse wurde ein Detektor der Firma EUMEX für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt. Zur Steigerung der Aussagefähigkeit der halbquantitativen EDX-Messungen wurden die möglichen Elemente auf Basis der durchgeführten Funkenspektralanalyse eingeschränkt. So konnten die sich zum Teil überlappenden, charakteristischen Wellenlängen der einzelnen Elemente besser voneinander getrennt werden. Die Nachweisgrenze des EDX liegt bei 0,05 Gew.% bei einer Genauigkeit von $\pm 0,5\text{--}1\%$ bei einer Anregungsspannung von 15 keV [Dw15].

Das REM wurde in den Untersuchungen insbesondere zur Analyse der Dispersoide verwendet. Bei der Analyse kleinerer Partikel ist zu beachten, dass die laterale Auflösung des EDX aufgrund der vorhandenen Eindringtiefe des Elektronenstrahls und der hohen Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung und der Probe zwischen 0,1 und 2 μm liegt. Bei der Analyse von Dispersoiden hat sich aus diesem Grund deren Analyse mit der Basiszusammensetzung des Stahls überlagert. Da diese aber mit der Funkenspektralanalyse gemessen wurde, konnte die Zusammensetzung der Dispersoide mit ausreichender Genauigkeit ermittelt und der Stabilitätsbereich der Phasen verifiziert werden.

2.3.4.3 Funkenspektralanalyse

Für die Online-Analyse während des Schmelzprozesses und zur Bestimmung der Endzusammensetzung wurde ein Funkenspektrometer der Firma SPECTRO des Typs SpectroMaxX verwendet. Die Nachweisgrenzen für die Fe-Basiskalibration sind im Anhang dargestellt (Abbildung 5.5 S. 218). Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden zertifizierte Referenzproben und zur

Typrekalibration Kontrollproben verwendet. Als Trägergas wurde Argon 4.8 für Spektrometrie benutzt.

2.3.4.4 ICP-OES, Verbrennungsanalyse und Trägergasheißextraktion

Zur Kontrolle der chemischen Analyse aus der Funkenspektralanalyse wurden einige Elementgehalte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Dies betrifft insbesondere die Gehalte der Minoritätsspezies wie Cer. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass eine definierte Menge Material zuvor in eine wässrige Lösung überführt wird. Für diesen Aufschluss werden, abhängig von den erwarteten Verbindungen, verschiedene Säuren in der Regel unter erhöhter Temperatur verwendet. Auch ein sogenannter Druckaufschluss ist möglich. Diese wässrige Lösung wird anschließend verdünnt und mittels Argon in ein Aerosol überführt, welches in einem Argonplasma angeregt wird. Das aus der Anregung resultierende, elementspezifische Spektrum wird anschließend ausgewertet. Die Nachweisgrenze der verwendeten ICP-OES ist wellenlängen-, element- und matrixabhängig. Sie liegt bei 5-50 µg/L für die untersuchten Metalle bei einer Standardabweichung von maximal 0,5 %. Die Verdünnung oder Konzentration der Lösung sowie die gezielte Extraktion ermöglicht die Messung auch kleinster Elementgehalte. Die Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff lassen sich nicht oder nur unzureichend in wässrige Lösungen überführen. Für diese Elemente wurden die Kontrollmessungen durch Verbrennungsanalyse mit dem Kohlenstoff-Schwefel Analysator (LECO) und durch Trägergasheißextraktion mit dem Stickstoff-Sauerstoffanalysator (Fisher-Rosemount) durchgeführt. Bei diesen Geräten wird die Probe unter Energiezufuhr erhitzt. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften des entstehenden Gases lässt sich anschließend analysieren, um daraus die Elementgehalte der Probe zu bestimmen.

2.3.4.5 Elektrolyse mit organischem Elektrolyt

Zur Bestimmung des Anteils gelösten Cers muss dieses vom gebundenen Cer getrennt werden. Dazu eignet sich die elektrolytische Auflösung von metallischen Proben in einem geeigneten organischen Elektrolyten. Untersuchungen von INOUE et al. haben gezeigt, dass sich für die Extraktion von oxidischen und sulfidischen Einschlüssen eine absolute methanolische Lösung mit Barium am besten eignet [IU Ae11, IKU e13]. Das Barium stellt dabei sicher, dass die Lö-

sung wasserfrei bleibt. Die Lösung wurde wie folgt hergestellt: Zunächst wird das Methanol entsprechend der Literatur getrocknet [Bec93]. Dazu werden 1,2 L (948 g) Methanol (MeOH) in den Sumpfkolben einer dreimal evakuierten und mit Stickstoff gefluteten Absolutierungsanlage gefüllt und mit 6 g unter Vakuum getrockneten Magnesiumspänen versetzt. Nach 10 min beginnt das Mg zu sprudeln und wird für 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Ca. 1 L abs. MeOH werden in einen ausgeheizten, dreimal evakuierten und mit Stickstoff gefluteten 1 L-SCHLENCK-Kolben abgefüllt (Kopftemperatur 63 °C).

Der Trocknungsvorgang stellt sicher, dass sich die absolute methanolische Lösung (0,16-0,24 w/v-% Ba in meth. 2 v/v-% TEA-Lsg. + 1 w/v-% TMACl), kurz TEA-Ba, nach der Literatur ansetzen lässt [IUae11, IKUe13]. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2.12 dargestellt.

Tabelle 2.12: Verwendete Materialien für die Herstellung der absoluten methanolischen Lösung

	Methanol	Triethanol- amin (TEA)	Trimethylammonium- chlorid	Barium
CAS-Nr.	67-56-1	102-71-6	593-81-7	7440-39-3
m /g	790	22,6	10,0	max. 2,5
V /mL	1000	20	-	-

Zunächst wird das zuvor getrocknete MeOH mittels Septen und Teflonschlauch in einen ausgeheizten, dreimal evakuierten und mit Stickstoff gefluteten SCHLENCK-Rundhalskolben (NS 29) umgefüllt. Im Stickstoffgegenstrom werden ein großes Magnetrührstäbchen, 20 mL Triethanolamin (TEA) mittels Spritze und 10 g Trimethylammoniumchlorid (TMACl) zugegeben. Die Bariumampulle wird zerschlagen und die Bariumstücke werden in ein Schraubdeckelglas mit Paraffinöl überführt. Ein Bariumstück wird in einem Becherglas mit Toluol gereinigt und mit Wischpapier abgetrocknet. Mit einer Kombizange wird ein Stück abgeschnitten, gewogen und ebenfalls im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Das Barium löst sich unter Sprudeln auf. Davon werden 250 mL der zuvor präparierten Lösung mittels Septen und Teflonschlauch in eine ausgeheizte, dreimal evakuierte und mit Stickstoff geflutete Vakuumfilterfritte gefüllt und mittels eingebauter Fritte und Filterpapier aus Glaswolle in einem 250 mL-SCHLENCK-Kolben abfiltriert.

Für die Elektrolyse wird ein Aufbau (siehe Abbildung 2.33) mit Referenzelektrode verwendet. Die Stahlprobe bildet an einem Platindraht im TEA-Ba

die Anode, wohingegen die Kathode aus einem die Probe gleichmäßig umlaufenden Platinnetz besteht. Die Ag-AgCl-Referenzelektrode hängt in einer einmolaren KCl-Lösung und ist durch eine KCl-Agarbrücke räumlich von der methanolischen Lösung getrennt, jedoch mit dieser leitend verbunden. Das angestrebte Anodenpotential liegt bei ca. 100 mV und wird über einen Potentiostaten (GAMRY 1000) geregelt.

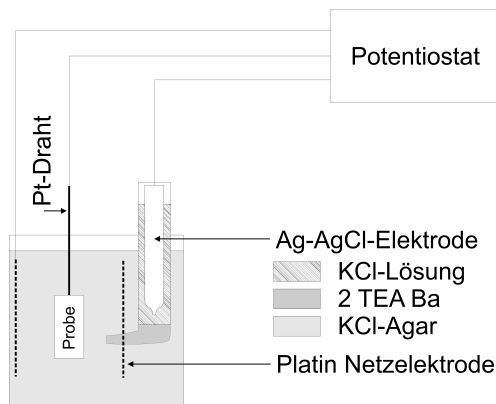


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung zum Aufbau der methanolischen Elektrolyse

Durch die angelegte Spannung wird die Komplexbildung des TEA-Ba ermöglicht. Dabei wird beispielsweise ein Anion des Eisens in die organische Struktur eingebunden. Die Auflösung von Oxiden oder Sulfiden ist aufgrund des niedrigen Anodenpotentials jedoch nicht möglich. Infolge dessen lösen sich diese aus der metallischen Matrix und sinken zu Boden. Nachdem eine Ladungsmenge von etwa 1000 Coulomb gemessen wurde und eine sichtbare Auflösung der Probe stattgefunden hat, wird diese der Elektrolysezelle entnommen und mit weiteren Methanol abgespült. Die unlöslichen Einschlüsse werden aus dem Methanol zur Spülung sowie aus dem Elektrolyten durch Filtration mit einem 0,2 μm Polycarbonat-Filter abgetrennt. Die filtrierte Lösung wird anschließend mit Salzsäure verdünnt und der organische Elektrolyt abgekocht. Dies ist nötig, um die Elemente in eine wässrige Lösung zu überführen, die sich anschließend mittels ICP-OES vermessen lässt (vgl. Abschnitt 2.3.4.4, S. 67).

2.3.4.6 Mechanische Prüfung

Zur Bestimmung der statischen Werkstoffkennwerte wurde für Zugversuche eine Universalprüfmaschine der Firma ZWICK verwendet. Die Prüfung erfolgte ausschließlich an Proben nach DIN 50125 unter Verwendung des Verfahren B nach DIN EN ISO 6892-1. Die Vorlast beim Zugversuch betrug 2 MPa und die Abzugsgeschwindigkeit bei elastischer Verformung 60 MPa/s.

2.4 Ergebnisse

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Im ersten Abschnitt wird die Ausscheidungscharakteristik der beiden verwendeten Stähle 1.6740 und 1.3505 auf Basis thermodynamischer Kalkulationen diskutiert; daran schließt sich die simulative Beschreibung der Oberflächenspannung des Stahls und die Darstellung der experimentell erzielten Ergebnisse an. Abschließend erfolgt ein Vergleich zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Daten.

2.4.1 Thermodynamische Simulationen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen und Kalkulationen nach dem Schema in Kapitel 2.3.1 (S. 50) dargestellt. Die mit THERMOCALC berechneten Liquidus- und Solidustemperaturen für die beiden Stähle sind in Tabelle 2.13 aufgelistet.

Tabelle 2.13: Liquidus- und Solidustemperaturen der verwendeten Stähle; berechnet mit THERMOCALC (TCFE9)

Temperatur	1.3505	1.6740
Liquidus	1456 °C	1483 °C
Solidus	1329 °C	1415 °C

2.4.1.1 Desoxidation

Eine Behandlung mit Cer ohne vorherige Desoxidation wird, wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt, für die Berechnungen nach dem Schema in Abbildung 2.22 (S. 51) nicht in Betracht gezogen. Aus diesem Grund wurde für beide Legierungen unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts das in Abbildung 2.34 dargestellte Desoxidationsschaubild für Aluminium berechnet. Zu entnehmen ist aus diesem der resultierende, gelöste Sauerstoffgehalt in der Stahlschmelze in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt bei 1600 °C und für eine Temperatur ca. 40 K oberhalb der Liquidustemperatur. Es ist dargestellt, dass sich entsprechend der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}(T) = a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{O}} / a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ niedrigere Sauerstoffgehalte bei höheren Aluminiumgehalten sowie bei niedrigeren Temperaturen ergeben. Der maximale Sauerstoffgehalt ist für den Stahl 1.3505 durch die Reaktion mit Kohlenstoff zu CO bei etwa 35 ppm

[O] begrenzt. Beim Stahl 1.6740 findet ab ca. 16 ppm [O] die Bildung einer Schlacke statt.

Kontrollrechnungen des Desoxidationschaubildes mit FACTSAGE, dargestellt im Anhang in Abbildung 5.8 und 5.9 (S. 220), zeigen eine gute Übereinstimmung. Die in FACTSAGE berechneten Sauerstoffgehalte weichen nur um etwa 1 bis 2 ppm ab. Aufgrund der in den FACTSAGE-Berechnungen teilweise begrenzten Zahl von Legierungselementen wird für alle weiteren Berechnungen ausschließlich THERMOCALC mit der Datenbank TCFE9 verwendet. Die Datenbank enthält zudem die in der Literatur beschriebene, kornfeinende Phase $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ [AVG99].

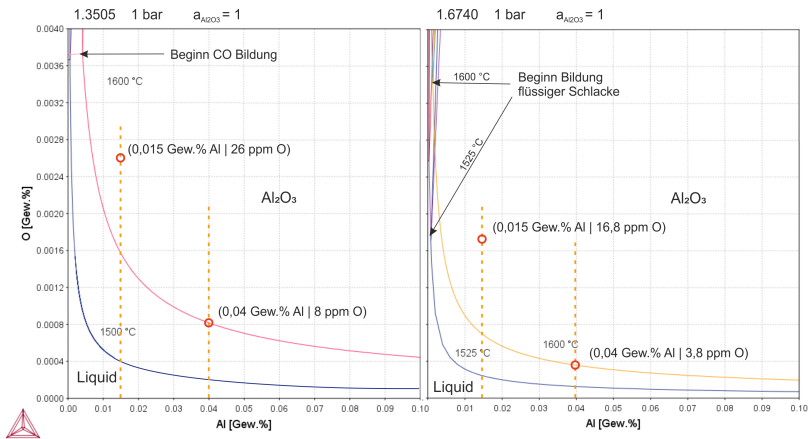


Abbildung 2.34: Desoxidationsschaubild für die Stähle 1.3505 und 1.6740 bei 1600 °C und 40 K über Liquidus, berechnet mit THERMOCALC TCFE9

Neben den beschriebenen Gleichgewichtslinien der Desoxidation mit Aluminium sind in Abbildung 2.34 die in den weiteren Berechnungen berücksichtigten Aluminiumgehalte durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der Sauerstoffgehalt ist gemäß des Versuchsplans in Abbildung 2.22 (S. 51) durch rote Kreise gekennzeichnet. Die verwendeten Gehalte sind in Tabelle 2.14 aufgelistet.

Tabelle 2.14: Für die weiteren Berechnungen verwendeten Aluminium- und Sauerstoffgehalte nach der Desoxidation

	1.3505	1.6740
Al /Gew.%	O /ppm	O /ppm
0,015	26	16,8
0,040	8	3,8

Für die weiteren Simulationen wird angenommen, dass die Schmelze nach der Desoxidation vom ausgeschiedenen Al_2O_3 getrennt und dann bei 1600°C mit Cer behandelt wird. Die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Phasen werden im folgenden Abschnitt 2.4.1.2 für 1600°C und für 5 K oberhalb der Liquidustemperatur berechnet.

2.4.1.2 Stabile Dispersoide

In Abbildung 2.35 sind die sich ausscheidenden Phasen in Abhängigkeit von Cer- und Schwefelgehalt bei 1600°C für den Stahl 1.3505 dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass ein höherer Sauerstoffgehalt (26 ppm [O]) in a) den Stabilitätsbereich der Cersulfide zu höheren Cergehalten verschiebt. Dies kann durch den hohen Wirkungsparameter $f_S^{\text{O}} = 0,27$ erklärt werden.

Liegt der Sauerstoffgehalt bei 26 ppm und der Aluminiumgehalt bei 0,015 Gew.% (Abbildung 2.35 a)), so ist bei niedrigen Cergehalten Al_2O_3 gemäß des Desoxidationsschaubilds in Abbildung 2.34 bei 1600° stabil. Wird der Cergehalt weiter erhöht, so tritt ein Bereich vollständiger Löslichkeit (Liquid) auf. Dies ist unter anderem auf die Wirkungsparameter f_{O}^{Ce} und $f_{\text{Al}}^{\text{Ce}}$ zurückzuführen, aus denen sich die Aktivitätskoeffizienten f_i der Elemente i nach der DEBEY-HÜCKEL-Regel zusammensetzen [Fro09]. Die Aktivitätskoeffizienten beschreiben dabei die Abweichung der Aktivität der Komponente i vom idealen Verhalten in der Summe der Wirkungskomponenten f_i^j in Abhängigkeit vom Gehalt der Komponente j in der Form $a_i = f_i \cdot x_i$ mit $\log f_i = \sum \left(f_i^j \cdot [x_i] \right) \cdot x_i$.

Für die in den Berechnungen berücksichtigten Stähle wurde auf Basis der Wirkungskomponenten im Anhang (Tabelle 5.2 S. 222) und der Zusammensetzung aus Tabelle 2.4 die Aktivitätskoeffizient berechnet. Für die Aktivitätskoeffizienten von Sauerstoff und Schwefel ergeben sich somit ohne Berücksichtigung des Cergehalts die Werte in Tabelle 2.15. Es zeigt sich,

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

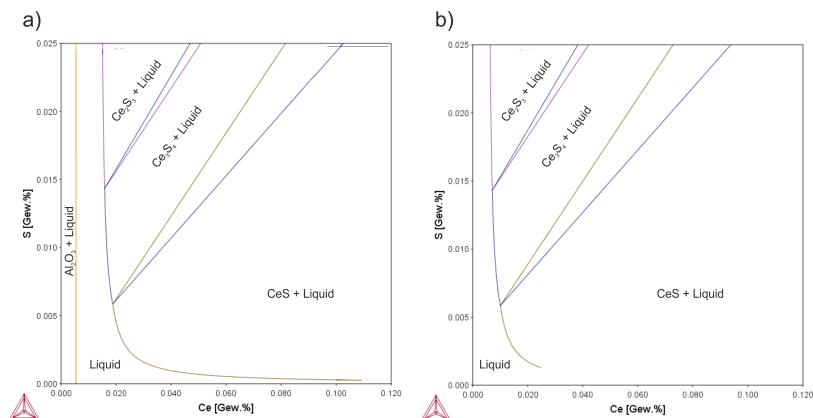


Abbildung 2.35: Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1600 °C für den Stahl 1.3505 mit a) 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al und 8 ppm O

dass aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Stahls die Aktivität des Sauerstoffs herabgesetzt und die des Schwefels leicht angehoben wird. Wodurch die Bildung von Sulfiden begünstigt und die von Oxiden verringert wird.

Tabelle 2.15: Berechnete Aktivitätskoeffizienten von Sauerstoff und Schwefel für die hier betrachteten Stähle

Stahl	f_O	f_S
1.6740	0.36	1.12
1.3505	0.20	1.25

Dem weiteren Vergleich der beiden Berechnungen in Abbildung 2.35 ist zu entnehmen, dass mit steigendem Cergehalt die Bildung von Cersulfiden einsetzt. Abhängig vom Schwefelgehalt verändern sich dabei die Oxidationsstufen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Cer in geringem Maße die Sauerstofflöslichkeit durch hohe Wirkungsparameter im Stahl erhöht. Wird der Stahl vor einer Cerbehandlung mit Aluminium desoxidiert, so kann bei ausreichend hohen Schwefelgehalten die stabile Ausscheidung von Sulfiden gewährleistet werden. Mit steigendem Schwefelgehalt bilden sich bei gleichbleibendem Cergehalt niedrigere Oxidationsstufen der Cersulfide.

Mit den Aktivitätskoeffizienten in Tabelle 2.15 wurde die Aktivität von Sauerstoff, Schwefel, Aluminium und Cer in Abhängigkeit vom Cergehalt berechnet und in Abbildung 2.36 b) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Zugabe von Cer zu einer Abnahme der Sauerstoffaktivität aufgrund des starken Wechselwirkungsparameter f_O^{Ce} mit einem Wert von -12,1 führt [Qiy86]. Das ist der Grund, weshalb die Bildung von Al_2O_3 mit steigenden Cergehalten reduziert wird. Die Aktivität von Schwefel hingegen nimmt durch die Zugabe von Cer geringer ab.

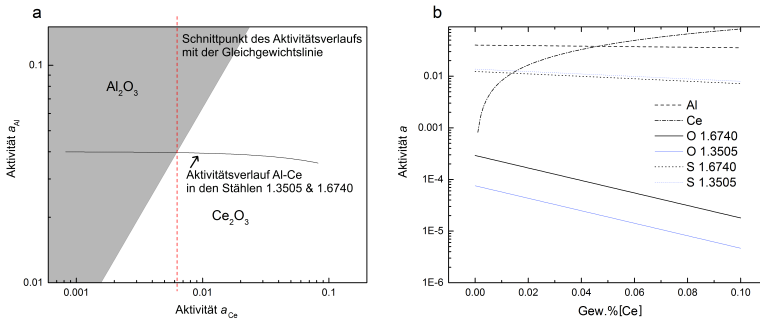


Abbildung 2.36: a) Isoaktivitätslinie zwischen Al_2O_3 und Ce_2O_3 und b) Aktivitätsverläufe von O, S, Ce und Al in Abhängigkeit vom Cergehalten bis 0,1 Gew.% bei 1600 °C berechnet mit den Wirkungsparametern im Anhang in Tabelle 5.2 (S. 222) für die Stähle 1.3505 und 1.6740

Kontrollrechnungen zum Stabilitätsbereich der Phasen mit FACTSAGE haben ein ähnliches Ergebnis ergeben, jedoch ist hier der Bereich vollständiger Löslichkeit größer. Zudem sind statt Al_2O_3 die stabilen Phasen Ce_2O_3 und AlCeO_3 bestimmt worden (Abbildung 5.10 im Anhang auf S. 221).

In den THERMOCALC-Berechnungen wird Ce_2O_3 nicht als stabile Phase aufgeführt (vgl. z.B. Abbildung 2.35, S. 74). Die Gleichgewichtskonstante aus Gleichung (2.34), S. 31) und die hohe Bildungsenthalpie (siehe Gleichung (2.38), S. 32) lassen den Schluss zu, dass Ceroxid stabil vorliegt. Aus diesem Grund wurde unter Berücksichtigung der genannten Aktivitätskoeffizienten nach Gleichung (2.43) (S. 32) der Stabilitätsbereich von Al_2O_3 und Ce_2O_3 berechnet und in Abbildung 2.36 a) aufgetragen. Die Reaktion nach Gleichung (2.43) ist dabei unabhängig von der Sauerstoffaktivität, da diese sich gemäß des Massenwirkungsgesetz herauskürzt. Die Stabilität der Oxide ist damit nur abhängig von der Aluminium- und Ceraktivität. Liegt die Aktivität

von Aluminium und Cer im grauen Bereich von Abbildung 2.36 a), so ist Al_2O_3 stabil, liegt die Aktivität im weißen Bereich, so ist Ce_2O_3 stabil. Für die beiden Stähle wurde die Aluminiumaktivität in Abhängigkeit von der Ceraktivität durch eine schwarze Linie eingezeichnet. Es zeigt sich, dass ab einer Ceraktivität von etwa 0,007 Ceroxid stabil ist. In Abbildung 2.35 ist bei diesem Gehalt eine vollständige Löslichkeit in der Schmelze angegeben. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, dass bei einer Cerzugabe auch Ceroxid entsteht. Da der Gesamtgehalt an Sauerstoff durch die Desoxidation jedoch begrenzt ist (im Gleichgewicht zwischen 3 und 16 ppm [O]), können selbst bei vollständiger Umsetzung des Sauerstoffs nur zwischen 17 bis 93 ppm Cer gebunden werden.

Aus den thermodynamischen Berechnungen zur Cerbehandlung einer mit Aluminium desoxidierten Schmelze bei 1600 °C ergeben sich folgende Erkenntnisse:

- Soll der Anteil gelösten Cers erhöht werden, so sind niedrigere Schwefelgehalte von Vorteil. Der Sauerstoffgehalt ist dabei so zu wählen, dass keine oder nur geringe Anteile von Cer mit dem Sauerstoff reagieren.
- Soll der Anteil von Dispersoiden erhöht werden, so sind ausreichend hohe Schwefel- und Cergehalte einzustellen. Über das Verhältnis dieser zueinander lassen sich gezielt die Oxidationsstufen auswählen. Eine Zusammensetzung nahe der CeS Stabilitätslinie ist dabei mit dem geringsten Cereinsatz verbunden und zu bevorzugen (siehe Abbildung 2.35, S. 74).

Kühlt die mit Cer behandelte Schmelze weiter ab, so verringert sich die Löslichkeit u.a. für Schwefel und Sauerstoff. Infolgedessen scheiden sich weitere Dispersoide aus, die für eine Kornfeinung zur Verfügung stehen. In Abbildung 2.37 sind die stabilen Phasen eines mit Aluminium desoxidierten Stahls 1.3505 bei 1460 °C, also ca. 5 K oberhalb der Liquidustemperatur, dargestellt. Der Abbildung sind die Stabilitätsbereiche aller derjenigen Phasen zu entnehmen, die auch bei 1600 °C aufgetreten sind. Zusätzlich ist in einem kleinen Bereich $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ stabil, das aus der Literatur als kornfeinende Phase bekannt ist [VW01] und sich als Produkt abnehmender Sauerstofflöslichkeit bildet. Wird der Stahl mit Aluminium desoxidiert (Zielgehalt: 0,04 Gew.%), tritt diese Phase jedoch nicht vor Beginn der Erstarrung auf. Zudem ist im Vergleich zu Abbildung 2.35 (S. 74) der Bereich vollständiger Löslichkeit eingeschnürt. Die Löslichkeit für Cer ist in diesem Bereich auf etwa 150 ppm [Ce] begrenzt. Der Stabilitätsbereich von Al_2O_3 verschiebt sich zu höheren Cergehalten.

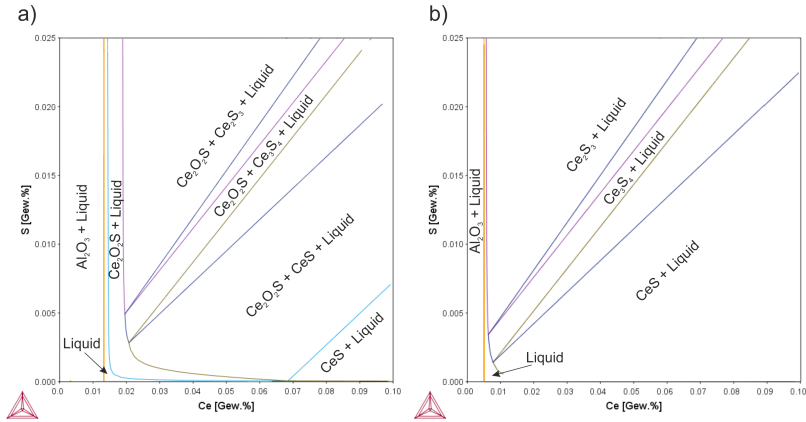


Abbildung 2.37: Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1460 °C für den 1.3505 mit a) 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al und 8 ppm O

In einem mit Aluminium desoxidierten 1.3505 sind Cersulfid, und auch Ceroxisulfid in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt stabil. Die maximalen Volumenanteile dieser Phasen werden durch die (maximal zulässigen) Anteile von Sauerstoff und Schwefel nach oben begrenzt. In Abbildung 2.38 ist aus diesem Grund die Zahl der Dispersoide pro mm^2 (N_A) und pro mm^3 (N_V) in Abhängigkeit vom zur Verfügung stehenden Schwefel oder Sauerstoff für verschiedene Dispersoiddurchmesser dargestellt. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (2.56) und (2.57).

$$N_V = \frac{M_{\text{CeS}} \cdot \rho_{\text{Fe(l)}} \cdot (\text{Gew.}\% \text{ S} + \text{Gew.}\% \text{ O})}{100 \cdot M_S \cdot \rho_{\text{CeS}} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3} \quad (2.56)$$

$$N_A = \frac{M_{\text{CeS}} \cdot \rho_{\text{Fe(l)}} \cdot (\text{Gew.}\% \text{ S} + \text{Gew.}\% \text{ O})}{100 \cdot M_S \cdot \rho_{\text{CeS}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sin(45^\circ) \cdot d}{2}\right)^2} \quad (2.57)$$

mit:

$$M_{\text{CeS}} = 172 \text{ g/mol}$$

$$M_S = 32 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{\text{Fe(l)}} = 7,10 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{CeS}} = 5,97 \text{ g/cm}^3$$

d : Dispersoiddurchmesser

Es wurde dabei eine vollständige Umsetzung von Cer mit Sauerstoff oder Schwefel in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 angenommen. Für die

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

Berechnungen wurde berücksichtigt, dass der mittlere Durchmesser der Dispersoide bei einem zweidimensionalen Schnitt und stochastischer Verteilung im Volumen $d_{2D\text{Schnitt}} = \sin(45^\circ) \cdot d$ ist. Den Abbildungen 2.38 a) und b) ist

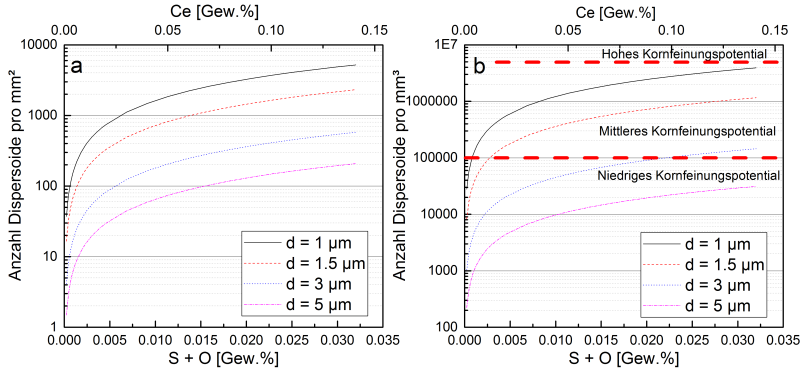


Abbildung 2.38: Berechnete Partikeldichte a) pro mm^2 und b) pro mm^3 bei einer vollständigen Umsetzung von Sauerstoff und Schwefel zu CeO/CeS ; in Anlehnung an [GKVe06]

zu entnehmen, wie die Anzahl der Partikel mit steigendem Sauerstoff und Schwefelgehalt sowie abnehmender Dispersoidgröße ansteigt. Zusätzlich ist in Abbildung 2.38 b) noch das Kornfeinungspotential in Abhängigkeit von der Zahl der Dispersoide bestimmt für Schweißnähte durch rot-gestrichelte Linien markiert worden [GKVe06]. Aufgrund der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit beim Schweißen sind diese Werte jedoch nur begrenzt auf eine Kornfeinung im Stahlguss zu übertragen. Sie zeigen jedoch, dass bei einem Dispersoiddurchmesser von $1 \mu\text{m}$ ein mittleres Kornfeinungspotential bei technischen Schwefel- und Sauerstoffgehalten zu erreichen ist. Der Schwefelgehalt liegt in den gängigsten Güten bei kleiner 0,025 Gew.% S, wohingegen der Gesamtsauerstoffgehalt theoretisch bis zur Entkohlungsreaktion oder durch eine Zufuhr nach der Cerbehandlung auch darüber hinaus erhöht werden kann. Damit ist die Zahl der sulfidischen Dispersoide ($1 \mu\text{m}$) durch den Schwefelgehalt bei etwa $3\,000 \text{ pro mm}^2$ limitiert und die Zahl der oxidischen Dispersoide quasi unbegrenzt.

Die Ausscheidungscharakteristik des Stahls 1.6740 verhält sich analog zu den Darstellungen in Abbildung 2.35 sowie 2.37 und ist im Anhang dieser Arbeit beigefügt (Abbildung 5.11 S. 223 und 5.12 S. 223). Einzig ein stabiler

Bereich für $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ konnte nicht ermittelt werden, da die Liquidustemperatur höher ist als beim Stahl 1.3505.

Zusammenfassend ergibt sich für die Stabilität der Dispersoide, dass für die betrachteten Stähle in weiten Bereichen Cersulfide und vereinzelt -oxisulfide stabil vorliegen. Die maximale Löslichkeit für Cer ohne stabile Dispersoide liegt bei etwa 150-200 ppm [Ce]. Zudem kann bei vollständiger Umsetzung des Cers eine ausreichend hohe Zahl von sulfidischen Dispersoiden im Rahmen technisch üblicher Schwefelgehalte erreicht werden, wenn diese einen mittleren Durchmesser zwischen 1 und 3 μm aufweisen.

2.4.1.3 Oberflächenspannung bei der Keimbildung

Neben der Art und der Anzahl der Dispersoide sind die Gehalte von [Ce], [O] und [S] nahe der Liquidustemperatur für die verschiedenen Desoxidationszustände (0,015 und 0,04 Gew.% Al) berechnet worden. Diese beeinflussen maßgeblich die Oberflächenspannung der Schmelze und haben damit direkten Einfluss auf die Benetzung von Keimstellen und die Ausbildung der Dendriten.

In Abbildung 2.39 sind die Gehalte von gelöstem [Ce], [O] und [S] in Abhängigkeit vom Cer- und Schwefelgehalt für den Stahl 1.3505 mit 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O berechnet worden. Die Stabilitätslinien aus Abbildung 2.37 sind zum besseren Verständnis teilweise mit eingeblendet.

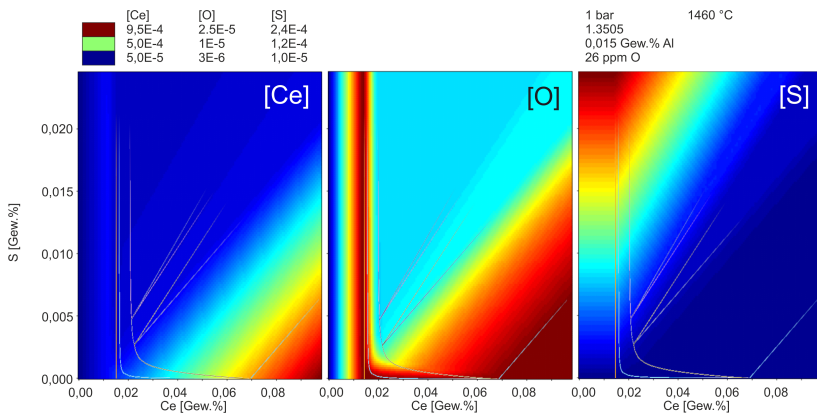


Abbildung 2.39: Abhängigkeit des Anteils von gelöstem [Ce], [O] und [S] vom Cer- und Schwefelgesamtgehalt; berechnet mit TCFE9

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

Dem ersten Bild (links) ist zu entnehmen, dass der Anteil gelösten Cers bis etwa 0,015 Gew.% Ce mit zunehmendem Cergehalt ansteigt. Dies ist deckungsgleich mit dem Bereich vollständiger Löslichkeit aus Abbildung 2.37. Oberhalb eines Cergehalts von etwa 0,015 Gew.% nimmt der Anteil gelösten Cers aufgrund der Bildung von Sulfiden leicht ab. Wird jedoch bei gleichem Schwefelgehalt der Cergehalt weiter erhöht, so beginnt der Anteil gelösten Cers nach einer vollständigen Abbindung des Schwefels wieder anzusteigen.

Der Anteil gelösten Sauerstoffs steigt mit höheren Cergehalten zunächst rasch an (Abbildung 2.39 mitte), verweilt dann aber auf einem konstanten Niveau. Steigt parallel dazu der Schwefelgehalt an, so nimmt der Anteil von Sauerstoff im Stabilitätsbereich von $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ ab (vgl. Abbildung 2.37, S. 77). Die niedrigsten Werte werden ohne Zugabe von Cer erreicht. Der Anteil gelösten Schwefels steigt erwartungsgemäß mit dem Schwefelgehalt an (Abbildung 2.39 rechts). Im Bereich der Sulfidausscheidung sinkt dieser mit zunehmendem Cergehalt.

Aus der Verteilung dieser Elemente wurde die Oberflächenspannung nach Gleichung (2.50) (S. 45) 5 K oberhalb der Liquidustemperatur berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.40 a) dargestellt.

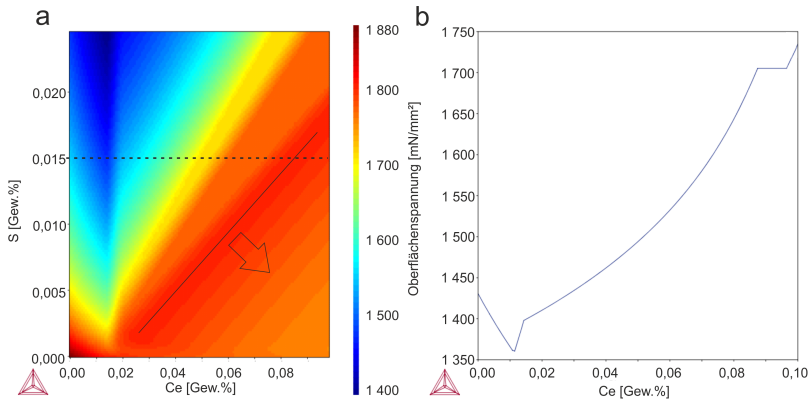


Abbildung 2.40: a) Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Cer- und Schwefelgehalt für den Stahl 1.3505 bei 5 K über der Liquidustemperatur mit 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O; b) Schnitt bei 0,015 Gew.% S

Es ist zu entnehmen, dass ausgehend vom Ursprung die Oberflächenspannung in alle Richtungen abfällt. Wird ein konstanter Schwefelgehalt gewählt

und die Abhängigkeit vom Cergehalt betrachtet, so ergibt sich Abbildung 2.40 b). Dieser ist deutlich zu entnehmen, dass die Oberflächenspannung mit zunehmendem Cergehalt bis etwa 0,015 Gew.% Ce abfällt. Dieser Bereich niedrigster Oberflächenspannung resultiert aus einer Erhöhung des Cer- und Sauerstoffgehaltes bis zu diesem Punkt, ohne dass sich Phasen ausscheiden. Anschließend steigt die Oberflächenspannung aufgrund der Ausscheidung von Cersulfiden und Oxisulfiden wieder an. Erst nach einer nahezu vollständigen Abbindung des Schwefels (bei etwa 0,08 Gew.% Ce) führt eine Erhöhung des Cergehalts wieder zu einer Abnahme der Oberflächenspannung (vgl. Abbildung 2.39). In Abbildung 2.40 a) ist dies durch eine schwarze Linie mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Die Berechnungen zum Anteil gelösten Cers, Sauerstoffs und Schwefels und die daraus resultierende Oberflächenspannung haben gezeigt, dass Cer die Oberflächenspannung durch die Abbindung von Sauerstoff und Schwefel deutlich verändert. Der Einfluss des gelösten Cers auf die Oberflächenspannung ist diesem Effekt unterzuordnen.

In Abbildung 2.41 ist die berechnete Oberflächenspannung für die weiteren Aluminium und Sauerstoffgehalte nach Tabelle 2.14 (S. 73) dargestellt. Es zeigt sich ein ähnliches Bild, wie bereits für Abbildung 2.40 beschrieben.

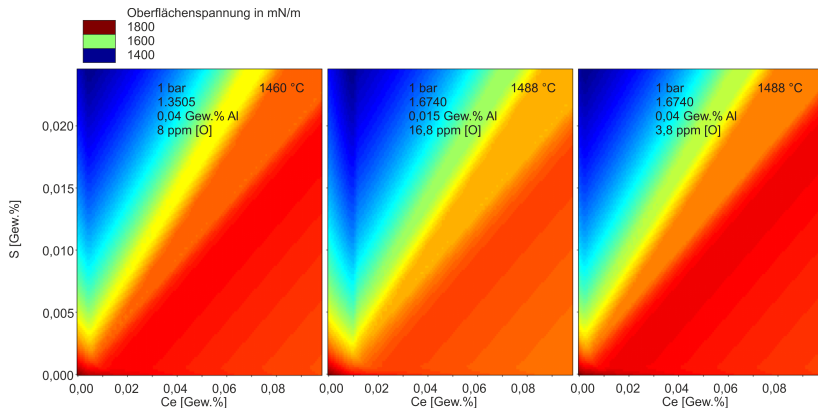


Abbildung 2.41: Berechnete Oberflächenspannung für den Stahl 1.3505 (0,04 Gew.%Al; 8 ppm O, links) und den Stahl 1.6740 mit 0,015 Gew.%Al; 16,8 ppm O (mitte) sowie 0,04 Gew.%Al; 3,8 ppm O (rechts)

Die niedrigste Oberflächenspannung, die für eine gute Benetzung und kleine SDAA von Vorteil ist, wurde für den Stahl 1.3505 mit 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O bei etwa 0,015 Gew.% Ce bestimmt. Wird die Berechnung für denselben Stahl mit 0,04 Gew.% Al und 8 ppm O durchgeführt, liegt dieses Optimum bei 0,008 Gew.% Ce. Ist durch die Desoxidation mit Aluminium der Sauerstoffgehalt auf das Gleichgewichtsniveau herabgesetzt worden, ist die der optimale Cergehalt niedriger, als wenn das Gleichgewicht nicht erreicht ist oder zusätzlicher Sauerstoff zur Verfügung gestellt wird. Da ein Teil der Desoxidation mit Cer erfolgt. Letzteres ist für technische Prozessen anzunehmen, da sowohl aus der Atmosphäre, als auch aus oxidischen Phasen Sauerstoff in die Schmelze gebracht wird.

2.4.1.4 Oberflächenspannung während der Erstarrung

Während des Keimwachstums verlieren die ausscheidenden Dispersoide für die Feinung des Gefüges an Bedeutung. Die Oberflächenspannung stellt weiter einen entscheidenden Kennwert der Schmelze dar (vgl. Abschnitt 2.1.2, S. 11); sie hat direkten Einfluss auf den sekundären Dendritenarmabstand und die Warmrissneigung. Da die Oberflächenspannung eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze ist, müssen bei der Berechnung der Oberflächenspannung Seigerungen während der Erstarrung durch ein zusätzliches Modell berücksichtigt werden (vgl. 2.1.2.3, S. 20).

Um die Veränderung der Elementgehalte aufgrund von Seigerungen zu berechnen, ist die Betrachtung der Erstarrung im Gleichgewicht nicht ausreichend. Die Berücksichtigung der Seigerungen durch das Modell nach SCHEIL ist ebenso nicht zielführend, da bei Stählen immer eine Restschmelze eutektischer Zusammensetzung entstehen würde. Aus diesem Grund sind für die Beschreibung der Mikroseigerungen in Stählen in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene mehr oder weniger komplexe Modelle entwickelt worden. WALKER et al. konnten für Eisen-Kohlenstofflegierungen eine gute Übereinstimmung von experimentell bestimmten und berechneten Seigerungen feststellen, wenn die Diffusion von Kohlenstoff und Stickstoff, im Gegensatz zum Modell nach SCHEIL, im Festen als zulässig angenommen wird [WKGel4]. Diese einfache Anpassung des Modells nach SCHEIL wird im Folgenden dazu genutzt, die Seigerungen während der Erstarrung zu berücksichtigen und wird als WALKER-Modell bezeichnet.

Zunächst wurde der Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Sauerstoffseigerungen nach dem Modell nach WALKER berechnet und in Abbildung 2.42

aufgetragen. In diesem ist der Sauerstoffgehalt in der Schmelze in Abhängigkeit vom Festphasengehalt für verschiedene Kohlenstoffgehalte für das System Fe-C-Al-O dargestellt. Die Berechnung wurde für eine erstarrende Schmelze, die bei 1600 °C mit einem Zielgehalt von 0,04 Gew.% Al desoxidiert wurde, durchgeführt. Es ist zu entnehmen, dass der Sauerstoffgehalt mit steigendem Kohlenstoffgehalt über alle Festphasenanteile zunimmt. Die Restschmelze reichert sich unabhängig vom Kohlenstoffgehalt trotz einer Desoxidation mit 0,04 Gew.% Aluminium mit zunehmendem Festphasenanteil mit Sauerstoff an. Der Anstieg beträgt dabei bis zu eine Zehnerpotenz und ist besonders ausgeprägt für höhere Kohlenstoffgehalte, die mit einem größeren Erstarrungsintervall einhergehen.

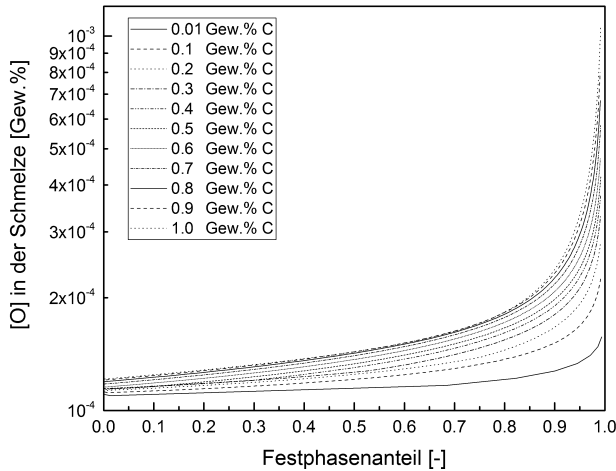


Abbildung 2.42: Sauerstoffgehalt der Restschmelze in Abhängigkeit vom Festphasenanteil für verschiedene Kohlenstoffgehalte nach dem Modell von WALKER berechnet; 0,04 Gew.% Al; 1 bar (THERMOCALC TCFE8)

Es lässt sich somit feststellen, dass Kohlenstoff in der Stahlschmelze nicht nur für eine Absenkung der Liquidus- und Solidustemperatur sowie eine Aufweitung des Erstarrungsintervalls sorgt, sondern auch für eine Erhöhung der Löslichkeit für Sauerstoff. Es ist folglich zu erwarten, dass die Abnahme

der Oberflächenspannung durch Sauerstoffseigerungen bei Legierungen mit hohen Kohlenstoffgehalten ausgeprägter ist.

Als nächstes wird der Einfluss von Schwefelseigerungen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt dargestellt. Schwefel ist, wie in Kapitel 2.1.2.4 (S. 23) beschrieben, ebenfalls oberflächenaktiv und begünstigt durch die Bildung eines niedrigschmelzenden FeS-Eutektikums am Ende der Erstarrung die Warmrissbildung bei Stählen [Küp65]. Aus diesem Grund wurde die Mikroseigerung von Schwefel für drei verschiedene Kohlenstoffgehalte für einen Stahl mit 0,1 Gew.% S in Abhängigkeit vom Festphasenanteil berechnet und in Abbildung 2.43 a) dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass die Seigerung des Schwefels unabhängig vom Kohlenstoffgehalt ist und um bis zu zwei Zehnerpotenzen bis zum Ende der Erstarrung ansteigt.

Da dies und die damit verbundene hohe Warmrissneigung bei Stählen in der Literatur bereit bekannt ist, wird in gängigen Stählen Mangan eingesetzt, um den Schwefel als MnS zu binden [Küp65]. Aus diesem Grund ist in Abbildung 2.43 b) die Schwefelseigerung für einen Stahl mit 0,3 Gew.% C und 0,01 Gew.% S für einen Festphasenanteil zwischen 0,94 und 0,99 dargestellt. Wird dem Stahl zusätzlich Mangan zugefügt, so scheidet sich MnS ab einem Festphasenanteil von 0,977 aus. Dadurch wird der maximale Schwefelgehalt begrenzt. Der maximale Schwefelgehalt in der Restschmelze wird dadurch von rund 1 Gew.% auf etwa 0,3 Gew.% reduziert.

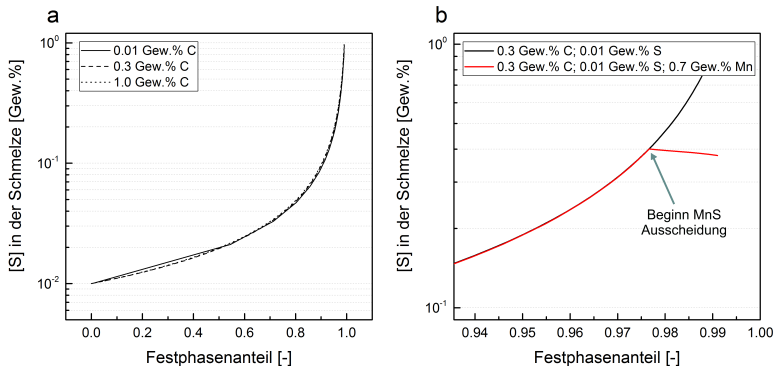


Abbildung 2.43: Mikroseigerung von Schwefel in einem Stahl mit 0,01 Gew.% S und 0,04 Gew.% Al a) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und b) bei einer zusätzlichen Zugabe von 0,7 Gew.% Mn; berechnet nach dem Modell von WALKER in THERMOCALC (TCFE9)

Die Begrenzung des Schwefelgehalts in der Restschmelze ist auf die parallele Seigerung von Mangan und Schwefel zurückzuführen. Dadurch verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht nach Gleichung (2.58) in Richtung des Produkts.



$$K_{\text{MnS}} = \frac{a_{\text{MnS}}}{a_{\text{S}} \cdot a_{\text{Mn}}} \quad (2.59)$$

Die Seigerung von Schwefel führt zu einer Abnahme der Oberflächenspannung während der Erstarrung. Diese ist so deutlich ausgeprägt, dass die von KEENE ermittelten Literaturangaben zur maximalen Oberflächenbelegung von etwa 0,1 Gew.% überschritten werden [Kee13]. Das Modell ist damit ab einem Festphasenanteil größer 90% nicht mehr gültig, da die Wechselwirkung der Atome in der Grenzfläche am Ende der Erstarrung zu einer Abweichung der Aktivität von den berechneten Werten führen. Aus diesem Grund sind die folgenden Berechnungen nur relativ zueinander und nicht absolut zu betrachten.

Auf Basis dieser Erkenntnisse werden zunächst die Erstarrung im Gleichgewicht und die resultierenden Seigerungen in der Flüssigphase berücksichtigt, um Aussagen zur Absenkung auf die minimale Oberflächenspannung durch Seigerungen treffen zu können. Dazu wurde die Oberflächenspannung der Schmelze in Abhängigkeit vom Cergehalt bei Liquidus- und Solidustemperatur sowie für einen Festphasenanteil von 90 % für den Stahl 1.3505 mit der Zusammensetzung aus Tabelle 2.4 (S. 51) berechnet und in Abbildung 2.44 aufgetragen.

Der Abbildung 2.44 ist zu entnehmen, dass die Oberflächenspannung der Schmelze bei Liquidustemperatur zunächst mit steigendem Cergehalt leicht abfällt, um anschließend über das Ursprungsmaß hinaus anzusteigen (vgl. Kapitel 2.4.1.3, S. 79). Bei ca. 1800 mN/m erreicht die Oberflächenspannung dann ein Plateau, das leicht mit steigenden Cergehalten abfällt. Der Anstieg resultiert aus der Abbindung von Schwefel durch das Cer zu Cersulfid.

Die Oberflächenspannung bei 90 % Festphasenanteil liegt ohne Cer aufgrund der Seigerungen von Sauerstoff, Schwefel und Cer bei 1200 mN/m deutlich niedriger. Zudem ist der Abfall mit zunehmendem Cergehalt zu Beginn schwächer und der darauf folgende Anstieg steiler, bis ein ähnliches Plateauniveau bei 1800 mN/m erreicht wird. Die maximale Oberflächenspannung für einen Festphasenanteil von 90 % wird bei 0,05 Gew.% Ce erreicht.

Die Oberflächenspannung bei Solidustemperatur weist ohne Cer noch einmal niedrigere Oberflächenspannungen auf und beginnt bei ca 1000 mN/m. Mit

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

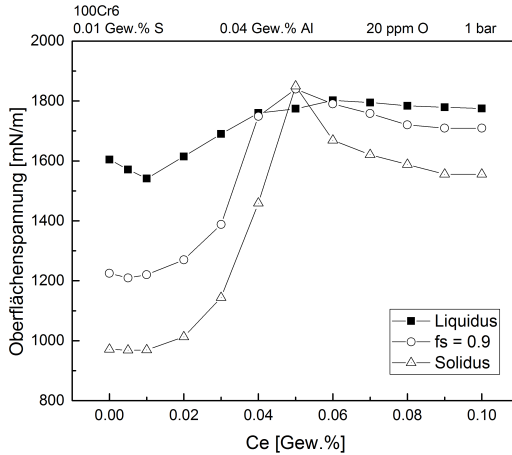


Abbildung 2.44: Oberflächenspannung eines Stahls 1.3505 (100Cr6) in Abhängigkeit vom Cergehalt bei verschiedenen Festphasenanteilen im Gleichgewicht

zunehmenden Cergehalten steigt diese dann bis zum Maximum bei 0,05 Gew.% an, um danach durch eine weitere Erhöhung des Cergehaltes stärker als bei den anderen Kurven abzufallen.

Während eine optimale Oberflächenspannung für die Kornfeinung bereits in Kapitel 2.4.1.3 (S. 79) diskutiert wurde, soll an dieser Stelle der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Warmrissneigung diskutiert werden. Für eine niedrige Warmrissneigung ist eine hohe Oberflächenspannung zum Ende der Erstarrung von Vorteil. Diese gewährleistet eine hohe Kohäsionskraft und Kapillarität des Restschmelzefilms zwischen den Dendriten. Die Kapillarität ist dabei eine Funktion der Steighöhe h in einer Röhre in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel und der Oberflächenspannung nach Gleichung (2.60).

$$h = \frac{2\sigma \cos \Theta}{\rho g r} \quad (2.60)$$

Dabei ist:

σ die Oberflächenspannung

Θ der Benetzungswinkel

ρ die Dichte der Flüssigkeit

g die Erdbeschleunigung

r der Radius der Röhre

Nimmt die Oberflächenspannung zu, so wächst auch die Steighöhe an, jedoch nimmt gleichzeitig der Benetzungswinkel zu (vgl. Abschnitt 2.1.1, S. 4). Es ist aus diesem Grund davon auszugehen, dass der Einfluss der Kapillarität auf die Warmrissneigung gering ist, da diese sich nur unwesentlich verändert. Die verringerte Warmrissneigung durch die stärkere Kohäsion zwischen den Dendriten bleibt davon jedoch unberührt, weshalb eine geringere Warmrissneigungen bei höheren Oberflächenspannungen zu erwarten ist [RS62a, Zha04].

In der Literatur wird der Zeitpunkt der Warmrissentstehung mit dem DCP bei einem Festphasenanteil von 90 % in Verbindung gebracht [DSO12]. Bei diesem Festphasenanteil wurde in Abbildung 2.44 eine minimale Warmrissneigung bei 0,05 Gew.% Ce für die berechnete Legierung (1.3505) bestimmt.

Durch die Erstarrung im Ungleichgewicht nehmen die Gehalte von Sauerstoff, Schwefel und Cer durch Seigerungen in der Restschmelze stärker zu als im Gleichgewicht. In Abbildung 2.45 ist deshalb die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Festphasenanteil unter Berücksichtigung der Seigerungen Sauerstoff, Schwefel und Cer nach dem Modell von WALKER für vier verschiedene Cergehalte dargestellt [WKGe14]. Es ist zu erkennen, wie für alle berechneten Cergehalte die Oberflächenspannung mit steigendem Festphasenanteil aufgrund der Seigerungen kontinuierlich abnimmt.

Die Ausscheidung von Ce_2O_3 und Ce_3S_4 führt dazu, dass mit Ausscheidungsbeginn die Abnahme der Oberflächenspannung mit höheren Festphasenanteilen geringer ausfällt. Im Vergleich zum Stahl ohne Cer weisen die Stähle mit 0,01 und 0,015 Gew.% Ce bis etwa 80 % Festphase eine geringere Oberflächenspannung auf. Danach liegen die Werte auf etwa gleichem Niveau. Bei Cergehalten von 0,04 Gew.% ist die Oberflächenspannung über den gesamten Verlauf der Erstarrung deutlich höher und eine Ausscheidung von MnS bleibt aus, stattdessen wird Schwefel ausschließlich durch die Bildung von Ce_3S_4 und Ce_2O_3 gebunden.

Die dargestellten Oberflächenspannungen zeigen im Erstarrungsverlauf unter Berücksichtigung von Elementseigerungen, dass durch einen moderaten Cergehalt von bis zu 0,015 Gew.% keine positiven Einflüsse auf die Warmrissneigung zu erwarten sind. Die Abbindung von Schwefel durch Mangan am Ende der Erstarrung und die Bildung von Ce_2O_3 lassen aber auch keine negativen Einflüsse erwarten. Ein Cergehalt von 0,04 Gew.% führt jedoch zu einer Anhebung der Oberflächenspannung über alle Festphasenanteile und

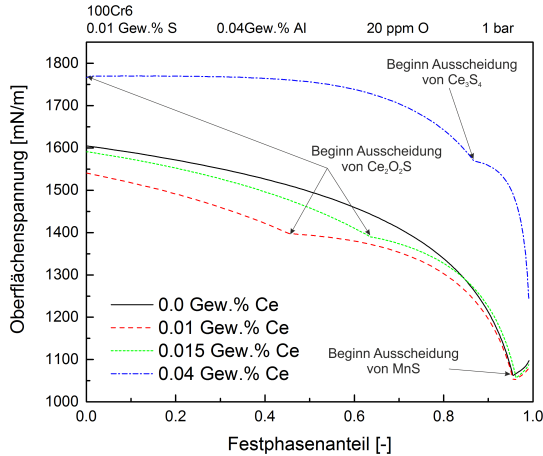


Abbildung 2.45: Oberflächenspannung eines 1.3505 (100Cr6) in Abhängigkeit vom Festphasenanteil; Seigerungen berechnet nach dem Modell von WALKER [WKGe14]

lässt dadurch eine Reduzierung der Warmrissneigung erwarten. Durch die erhöhte Oberflächenspannung ist auch ein größerer SDAA und einer schlechtere Benetzung von Keimstellen zu erwarten.

Insgesamt zeigen die thermodynamischen Berechnungen zum Einfluss von Cer auf die Erstarrung eines niedriglegierten ferritisch (1.6740) und eines austenitisch (1.3505) erstarrenden Stahls einen komplexen Zusammenhang zwischen Sauerstoff-, Schwefel- und Cergehalt auf die Erstarrung. Berechnungen haben gezeigt, dass nach einer Desoxidation mit Aluminium unter Berücksichtigung technischer Schwefelgehalte sulfidische und oxisulfidische Dispersoide des Cers stabil sind, die durch ihre geringe Gitterfehlpassung kornfeinend sind [VW01]. Die Bildung von Ceroxid ist, auch wenn kein Stabilitätsbereich mit THERMOCALC bestimmt werden konnte, denkbar. Der nach einer Al-Desoxidation zur Verfügung stehende Sauerstoffgehalt ist jedoch so gering, dass nur sehr geringe Anteile Ceroxid gebildet werden können und noch ausreichend Cer für eine Bildung von Cersulfiden zur Verfügung steht. Eine Reoxidation und hohe Gehalte oxidischer Einschlüsse sollten aus diesem Grund vermieden werden.

Zudem hat sich gezeigt, dass bei einer Cerbehandlung neben den stabilen Dispersoiden die Veränderung der Oberflächenspannung bei der Untersuchung des Einflusses auf das Primärgefüge zu berücksichtigen ist. Diese verändert die Benetzung der Dispersoide (Abschnitt 2.1.1.3, S. 8), den kritischen Keimradius (Abschnitt 2.1.1.1, S. 5), die Ausbildung der Dendriten (Abschnitt 2.1.2, S. 11) und die Warmrissneigung. Der Einfluss von Cer auf die Oberflächenspannung verstärkt sich dabei durch die Wechselwirkung mit Schwefel und Sauerstoff. Minimale Oberflächenspannungen, die eine gute Kornfeinung implizieren, konnten in den Berechnungen bei etwa 0,01 bis 0,03 Gew.% Ce ermittelt werden. Die Zahl der Dispersoide ist bei diesen Gehalten jedoch gering. Maximale Oberflächenspannungen, die die Warmrissneigung reduzieren, sind bei etwa 0,05 Gew.% bestimmt worden.

2.4.2 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

In den experimentellen Untersuchungen werden die in den thermodynamischen Berechnungen gewonnenen Erkenntnisse näher untersucht und verifiziert. Dies betrifft die Untersuchung des Einflusses gelösten Cers auf die Primärgefügeentwicklung, die Bestimmung eines optimalen Gehalts für eine Kornfeinung und die Auswirkung unterschiedlicher Erstarrungszeiten.

2.4.2.1 Einfluss und Anteil des gelösten Cers im Stahl

Die thermodynamischen Berechnungen lassen einen deutlichen Einfluss des Anteils gelösten Cers auf die Erstarrung erwarten. Aus diesem Grund wurde in experimentellen Untersuchungen für den Stahl 1.3505 der Anteil gelösten Cers empirisch bestimmt und dem sekundären Dendritenarmabstand gegenüber gestellt.

Für die Untersuchungen wurden die gemäß Abschnitt 2.3.2.1 (S. 53) erzeugten Proben mittels methanolischer Elektrolyse elektrochemisch aufgelöst und der Elektrolyt sowie die verbleibenden Probenreste näher analysiert.

Tabelle 2.16: EDX Analyse des Dispersoids in Abbildung 2.16

	Fe	Si	S	Ce	Cr	Mn	O
Gew.%	53,8	0,3	6,7	20,8	5,6	0,7	12,2
Atom %	43,6	0,4	9,4	6,7	4,9	0,6	34,4

In Abbildung 2.46 ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche einer elektrolytisch behandelten Probe abgebildet. In der Mitte der Abbildung ist deutlich ein freigelegter, heller Dispersoid zu erkennen. Der Dispersoid weist dabei eine gleichmäßig globulare bis polygonale Struktur und damit geringe Kerbwirkung auf. Die Analyse mittels EDX ergab die in Tabelle 2.16 ermittelte Zusammensetzung.

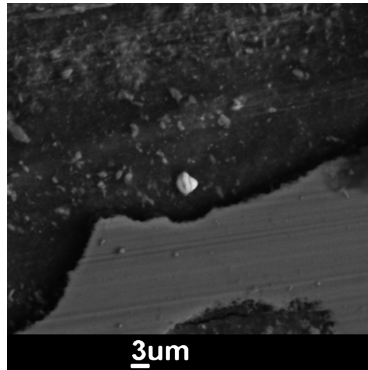


Abbildung 2.46: Freigelegter Dispersoid im Rückstreuelektronenbild

Neben den Elementen der metallischen Matrix, die aufgrund der Auflösungsbirne Teil der Analyse sind, besteht der Dispersoid überwiegend aus Cer, Schwefel und Sauerstoff. Es handelt sich zumindest in Teilen um $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ oder parallel vorliegendes Ceroxid und -sulfid. Dies stimmt mit den thermodynamischen Berechnungen zur Stabilität von $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ im Stahl 1.3505 überein.

Die sichtbare metallische Matrix ist mit einer Tiefe von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ abgetragen worden. Gleichzeitig sind unterhalb des Dispersoids Stellen ohne Abtrag zu erkennen, auf denen die Schleifriefen aus der Probenherstellung noch erkennbar sind. Dieses Bild des ungleichmäßigen Abtrags ist typisch für Oxidationsvorgänge, da der Angriff an Kanten oder Rissen bevorzugt erfolgt. Die Abtragsrate betrug bei der verwendeten Probengröße und einer angelegten Spannung von etwa -100 mV etwa zwischen $0,0004$ und $0,0007\text{ g/min}$, was einer Abtragsrate von $0,14$ bis $0,24\text{ }\mu\text{m/min}$ entspricht.

Bei der Bewertung der chemischen Analyse des Elektrolyten ist dieser ungleichmäßige Abtrag zu berücksichtigen. Es konnte in den Untersuchungen nicht sichergestellt werden, dass die chemische Analyse des Cergehalts dem mittleren Gehalt der Probe entspricht. Seigerungen oder Korngrenzen könnten

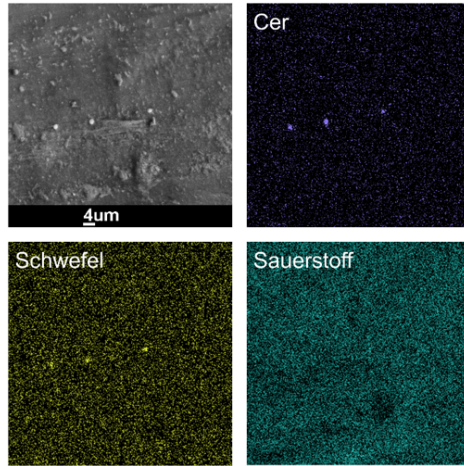


Abbildung 2.47: Elementverteilungsbild elektrolytisch freigeätzter Dispersoide

bei der Elektrolyse bevorzugt abgetragen werden und so die Analyse beeinflussen. Aus diesem Grund wurden die Ladungsmenge und die Probengröße für alle aufgelösten Proben gleich gewählt, damit ein relativer Vergleich zueinander gültig ist. Zudem konnten unter dem Lichtmikroskop keine signifikanten Unterschiede im Abtrag festgestellt werden.

In Abbildung 2.47 sind drei weitere freigelegte Dispersoide gezeigt, umgeben von einer gleichmäßig abgetragenen metallischen Matrix, die aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung eine strukturierte Oberfläche hat. Von diesem Ausschnitt wurde ein Elementverteilungsbild angefertigt und die für Cerverbindungen relevanten Elemente in ihrer Verteilung dargestellt. Deutlich sind die erhöhte Cer- sowie erhöhte Schwefelkonzentrationen im Bereich der Dispersoide zu erkennen. Der Sauerstoffgehalt ist in diesem Bereich nicht auffällig. Die Auflösung der EDX-Messung ist jedoch begrenzt. Weitere Elementanreicherungen konnten nicht festgestellt werden. Es handelt sich damit um Cersulfide.

In Abbildung 2.48 ist der Anteil des gelösten Cers, der aus dem methanolischen Elektrolyten bestimmt wurde, gegen den in den lichtmikroskopischen Aufnahmen gemessenen sekundären Dendritenarmabstand aus der Stängelkristallzone aufgetragen. Auf der rechten Seite ist parallel dazu der geätzte metallographische Schliff der Proben mit dem höchsten und dem niedrigs-

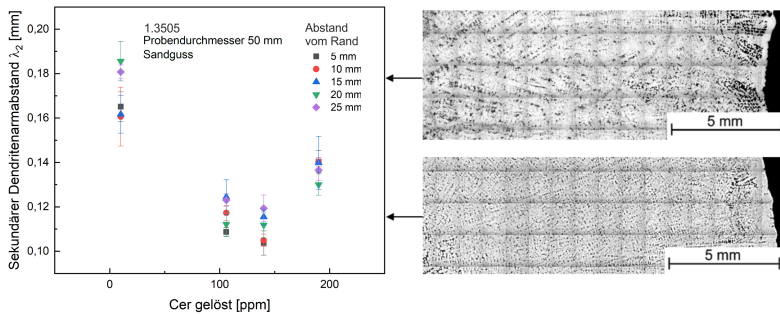


Abbildung 2.48: Abhängigkeit des sekundären Dendritenarmabstands vom Anteil des gelösten Cers und dem Abstand zur Guss-haut(links); rechts oben: 5 ppm Ce, rechts unten: 140 ppm Ce

ten SDAA dargestellt. Dem ist zu entnehmen, dass mit steigenden Anteilen gelösten Cers der SDAA sinkt und ab 140 ppm Ce wieder ansteigt. Dieses Ergebnis stimmt in Teilen mit den Ergebnissen von GUO et al. überein, die ebenfalls eine Abnahme des SDAA in Abhängigkeit vom Anteil gelösten Cers postulieren [GS99]. Der darauf folgende Anstieg ist jedoch nicht beschrieben.

Die Erklärung kann darin gesehen werden, dass GUO et al. reines Eisen untersucht haben. Beim hier untersuchten Stahl ist jedoch die Wechselwirkung mit Schwefel und Sauerstoff zu berücksichtigen. Dies kann, wie von LI et al. beschrieben, zu einem Anstieg der Oberflächenspannung im zeitlichen Verlauf führen [LMR⁺88] und damit auch zu einem Anstieg des SDAA [GDZe18].

Um den Einfluss von gelöstem Cer auf den SDAA näher zu untersuchen, wurde zunächst auf Basis der chemischen Analyse des Stahls der Anteil des gelösten Cers und die Oberflächenspannung berechnet und in Abbildung 2.49 (links) aufgetragen. Dem berechneten Diagramm auf der linken Seite ist zu entnehmen, dass der [Ce]-Gehalt bis zu einem Wert von 0,014 Gew.% gleich dem Gesamtcergehalt Ce ist. Bis zu diesem Wert fällt die Oberflächenspannung ab, was sich mit den Ergebnissen aus Abschnitt 2.4.1 (S. 71) deckt. Mit beginnender Bildung von Dispersoiden ab 0,014 Gew.% Ce steigt der Anteil gelösten Cers nur noch moderat. Gleichzeitig steigt die Oberflächenspannung durch die Reduzierung des Schwefel- und Sauerstoffgehaltes kontinuierlich an.

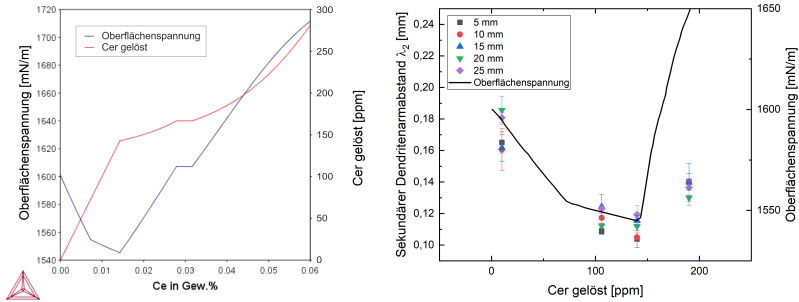


Abbildung 2.49: Abhängigkeit der Oberflächenspannung und des gelösten Cers, berechnet mit THERMOCALC (TCFE9), bzw. des SDAA vom Cergehalt

Des Weiteren kann in diesem Diagramm abgelesen werden, dass bei einem Gehalt von 0,05 Gew.% Ce etwa 220 ppm [Ce] gelöst vorliegen. Diese Gehalte stimmen gut mit dem maximal gemessenen Wert in der methanolischen Elektrolyse (ca. 190 ppm [Ce]) und dem zugegeben Cergehalt überein (0,05 Gew.% Ce). Der in den thermodynamischen Berechnungen ermittelte [Ce]-Gehalt steht damit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Wird die berechnete Oberflächenspannung gegen den berechneten [Ce]-Gehalt aufgetragen (Abbildung 2.49 rechts), ist eine deutliche Übereinstimmung des Kurvenverlaufs mit dem gemessenen SDAA aus Abbildung 2.48 zu erkennen. Während die Abnahme des SDAA mit der abnehmenden Oberflächenspannung korreliert, steigt die Oberflächenspannung im weiteren Kurvenverlauf stärker als der SDAA. Dies kann dadurch erklärt werden, dass cerhaltige Dispersoide, die ab 0,015 Gew.% Ce stabil sind, den SDAA ebenfalls beeinflussen.

Zusammenfassend ergeben sich für die Ergebnisse der Untersuchungen in diesem Abschnitt die folgenden Erkenntnisse: Cerhaltige Dispersoide, die durch eine Behandlung der Schmelze mit einer cerhaltigen Vorlegierung entstehen, sind globular bis polygonal und haben eine Größe von 1 bis 3 μm . Bei der elektrolytischen Auflösung von Stahlproben mit einem methanolischen Elektrolyten mit Barium sind die Dispersoide nicht sichtbar angegriffen worden. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen in [IKUe13, BT16, JIK14]. Der Abtrag der metallischen Matrix ist jedoch nicht gleichmäßig.

Der mit THERMOCALC berechnete [Ce]-Gehalt stimmt mit den gemessenen [Ce]-Gehalten überein. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass der Anteil gelösten Cers einen Einfluss auf den sekundären Dendritenarmabstand hat, da dieser bis zu einem Gehalt von 0,014 Gew.% mit der berechneten Oberflächenspannung korreliert.

2.4.2.2 Einfluss des Cergehalts auf die Erstarrung

Die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels haben gezeigt, dass das nach einer Cerzugabe gelöst vorliegende Cer den SDAA durch die Veränderung der Oberflächenspannung in der Stängelkristallzone verändert. In dieser Versuchreihe soll nun geklärt werden, in wie weit die Oberflächenspannung auch das endogene Gefüge beeinflusst. Die Ergebnisse zum Einfluss einer Cerzugabe auf das endogene Gefüge aus der Literatur sind nicht eindeutig. So wird sowohl eine Feinung als auch eine Vergröberung des endogenen Gefüges postuliert (siehe z.B. [GDZe18, And11]). Zudem soll in den Versuchen geklärt werden, in wie weit die Zugabe des Cers als Vorlegierung oder in elementarer Form Einfluss auf das Gefüge hat.

Wie in der Versuchsdurchführung beschrieben wurde in den Experimenten mit der Vorlegierung zusätzlich Ferrochrom, Ferrosilizium und Elektrolyteisen ergänzt, sodass die finalen Zusammensetzungen der abgegossenen Stähle identisch waren. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass das beim Einbringen der Legierungselemente in den Gießstrahl nicht in allen Proben eine vollständige Auflösung gewährleistet werden konnte. Proben, bei denen dies der Fall war, wurden aus der Auswertung ausgeschlossen.

Bei den Proben, die mit elementarem Cer behandelt wurden, sind aufgrund der geringeren Masse des Cers und der hohen Reaktivität keine Auflösungsprobleme aufgetreten. Das Ausbringen in den Versuchen hat bei der Zugabe als Vorlegierung zwischen 70 und 80 % und bei der Zugabe als elementares Cer zwischen 40 und 70 % gelegen. Der Rest des Cers ist in die Schlackenphase übergegangen.

Die aus den Y2-Proben getrennten Metallographieproben wurden wie beschrieben mit Pikrinsäure geätzt, der Anteil globularen Gefüges bestimmt und gegen den Cergehalt in Abbildung 2.50 aufgetragen. Dem ist zu entnehmen, dass der Anteil endogenen Gefüges zunächst mit zunehmenden Cergehalten von etwa 42 % auf über 60 % bei einem Cergehalt von 0,015 Gew.% ansteigt. Steigt der Cergehalt weiter an, fällt der Anteil globularen Gefüges auf den des unbehandelten Gefüges bis 0,02 Gew.% Ce und weiter auf nahezu Null

bei 0,04 Gew.% . Ein Unterschied zwischen der Zugabe als Vorlegierung (STAINSEED), dargestellt als offene Punkte, oder als reines Cer, geschlossene Punkte, ist nicht festzustellen.

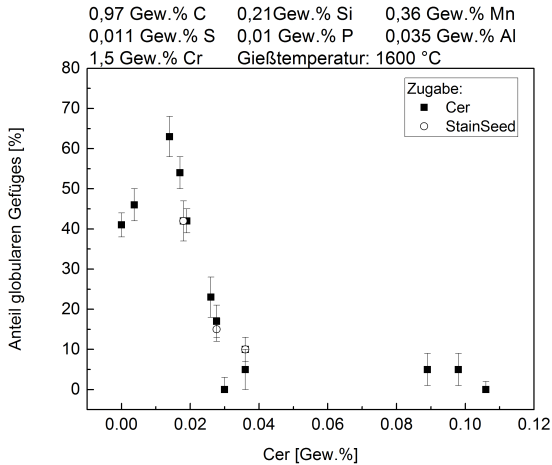


Abbildung 2.50: Einfluss des Cergehalts auf den Anteil globularen Gefüges in Y2-Proben mit 25 mm Wandstärke

Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit den Ergebnissen zur Veränderung des SDAA im vorangegangenen Kapitel, die eine Abnahme des SDAA bis 0,015 Gew.% Ce zeigen. Basierend auf den Erkenntnissen zum Einfluss des gelösten Cers aus Kapitel 2.4.2.1 (S. 89) beim Stahl 1.3505 und den thermodynamischen Berechnungen in Kapitel 2.4.1 (S. 71), sind die stabilen Dispersoide, der Gehalt von [Ce], [O] und [S] sowie die Oberflächenspannung für diesen Stahl berechnet worden. Es wurde dasselbe Schema wie bei den thermodynamischen Berechnungen verfolgt, bei welchem eine bei 1600 °C mit Aluminium desoxidierte Stahlschmelze gedanklich von dem sich ausscheidenden Al_2O_3 getrennt und anschließend mit Cer oder der Vorlegierung STAINSEED behandelt wird. Auf Basis dieser Zusammensetzung wird abschließend das Phasengleichgewicht bei 1460 °C bestimmt.

In Abbildung 2.51 sind die Gehalte des gelösten Sauerstoffs, Schwefels und Cers sowie die resultierende Oberflächenspannung nach Gleichung (2.48) (S. 45) in Abhängigkeit vom Cergehalt bei 1460 °C dargestellt. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass der Anteil gelösten Cers zunächst ansteigt und bei

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

Erreichen eines Maximums bei etwa 0,02 Gew.% Ce abfällt. Ab 0,04 Gew.% Ce steigt der Anteil von gelöstem Cer dann wieder kontinuierlich an. Auch der Gehalt von [O] steigt bis zu einem Gehalt von 0,02 Gew.% Ce kontinuierlich an, um im weiteren Kurvenverlauf abzunehmen. Der Anteil gelösten Schwefels ist bis zu einem Gehalt von 0,02 Gew.% Ce konstant und nimmt bei höheren Cergehalten ebenfalls ab.

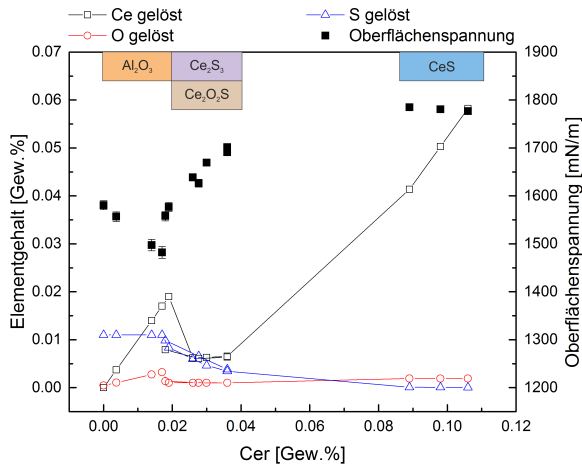


Abbildung 2.51: Anteil gelöster Elemente und Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Cergehalt; berechnet mit THERMOCALC (TC-FE9) bei 1460 °C

Die aus diesen Gehalten berechnete Oberflächenspannung fällt zunächst auf einen Wert von unter 1500 mN/m bei 0,018 Gew.% Ce, um anschließend fast auf das Niveau von reinem Eisen mit 1890 mN/m bei 0,09 Gew.% zu steigen.

Der Anstieg der Gehalte gelöster Elemente und der damit verbundene Abfall der Oberflächenspannung ist durch die Absenkung der Sauerstoffaktivität durch Cer und der damit verringerten Desoxidationsreaktion zu Al_2O_3 zu erklären. Erst bei Erreichen einer ausreichend hohen Aktivität des Cers beginnt dieses mit dem Sauerstoff und Schwefel zu $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ zu reagieren, wodurch die Gehalte von [Ce], [O] und [S] absinken. Ab einem Cergehalt von etwa 0,1 Gew.% Ce ist CeS stabil.

Beim Vergleich der berechneten Oberflächenspannung mit dem gemessenen Anteil endogenen Gefüges aus Abbildung 2.50 ist ein diametraler Verlauf zu erkennen. Aus diesem Grund ist der Anteil des globularen Gefüges gegen die Oberflächenspannung in Abbildung 2.52 aufgetragen. Es ist zu erkennen, wie hohe Anteile an endogenem Gefüge mit niedrigen Oberflächenspannungen korrelieren und umgekehrt. Ab einer Oberflächenspannung von etwa 1700 mN/m ist der Anteil endogenen Gefüges in den Experimenten auf einen Anteil von etwa Null gesunken. Bei Oberflächenspannungen darüber ändert sich dieser Anteil nicht mehr.

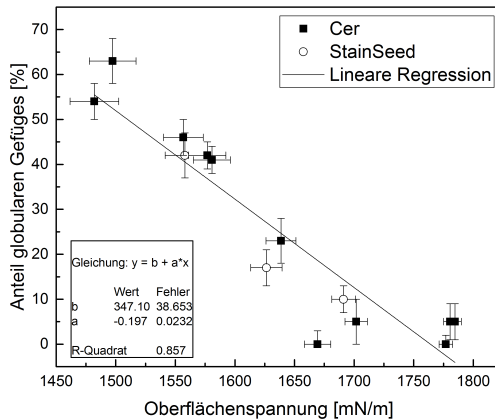


Abbildung 2.52: Abhängigkeit des Anteil globularen Gefüges von der berechneten Oberflächenspannung

Die Darstellung besitzt eine gute Korrelation zwischen dem Cergehalt und dem Primärgefüge. Im Gegensatz zu bisherigen Publikationen konnte gezeigt werden, dass die durch eine Cerzugabe veränderte Oberflächenspannung zu einer Veränderung des SDAA und des Anteils globularen Gefüges führt.

Eine kornfeinende Wirkung durch sulfidische und oxisulfidische Dispersoide des Cers kann bei dem untersuchten austenitisch erstarrenden Stahl ist möglich. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Einfluss gering ist, da der höchste Anteil endogenen Gefüges in den Untersuchungen des vorliegenden sowie des vorangegangenen Abschnitts in einem Bereich liegt, in dem nach thermodynamischen Berechnungen keine cerhaltigen Dispersoide stabil

sind. Zum anderen liegt der Gehalt der Dispersoide selbst bei vollständiger Umsetzung der Cergehalte nach Abbildung 2.38 (S. 78) nur bei maximal 500 Dispersoiden pro mm^2 . Da jedoch gezeigt werden konnte, dass etwa 200 ppm des Cers in Lösung gehen, ist der theoretisch mögliche Anteil an erhaltenen Dispersoiden noch deutlich geringer. Eine stark kornfeinende Wirkung ist aus diesem Grund nicht anzunehmen.

Eine niedrige Oberflächenspannung fördert die Benetzung anderer Dispersoide, z.B. Al_2O_3 , die aufgrund der Desoxidationsreaktion in der Schmelze vorliegen (siehe Abbildung 2.53). So haben OGINO et al. gezeigt, dass die Benetzung von Al_2O_3 durch eine Eisenschmelze deutlich vom Sauerstoffgehalt und damit der Oberflächenspannung der Schmelze abhängt [ONK73]. Die Verringerung der Oberflächenspannung und damit die Steigerung der Benetzung vorhandener Dispersoide durch die Zugabe von Cer ist den Ergebnissen in Abbildung 2.52 nach stärker als die kornfeinende Wirkung cerhaltiger Dispersoide. In welchem Maße der Benetzungswinkel die Keimbildungsenthalpie ΔG_K verringert, ist in Gleichung 2.14 (S. 9) beschrieben.

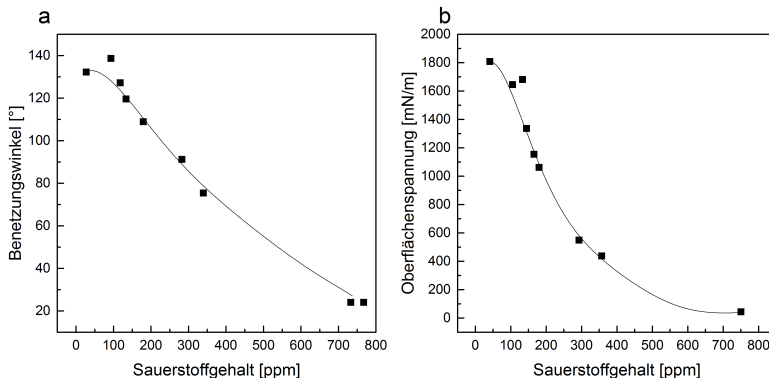


Abbildung 2.53: Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Sauerstoffgehalt [ONK73]

Vor allem im Falle austenitisch erstarrender Legierungen, die gegenüber cerhaltigen Dispersoiden im Vergleich zu ferritisch erstarrenden Stählen eine schlechtere Gitterfehlpassung aufweisen, überwiegt der Einfluss des gelösten Cers. Einzige Ausnahme ist CeAlO_3 , das bei hochaluminiumhaltigen Stählen von Bedeutung sein kann. Des Weiteren sind auf Basis der Ergebnisse zum Einfluss der Oberflächenspannung hochlegierte Stähle zu diskutieren, die in dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Bei diesen weicht der

Sauerstoffaktivität deutlich vom -gehalt ab [Vog02]; zudem sorgen die hohen Anteile an Legierungselementen dafür, dass der zuvor verwendete Ansatz zur Berechnung der Oberflächenspannung (S. 45) nicht verwendet werden kann.

2.4.2.3 Einfluss der Erstarrungszeit auf die Kornfeinung

Primär ferritisch erstarrende Stähle weisen im Gegensatz zu den austenitisch erstarrenden Stählen gegenüber den Sulfiden des Cers eine geringere Gitterfehlpassung auf [And11]. Die kornfeinende Wirkung der Dispersoide sollte aus diesem Grund stärker ausgeprägt sein. Dadurch nimmt jedoch auch die Koagulation der Dispersoide an Bedeutung zu, die den kornfeinenden Effekt verringert. Deshalb wird der Einfluss der Erstarrungszeit im folgenden an einem ferritisch erstarrenden Stahl 1.6740 untersucht.

In Abbildung 2.54 ist der Einfluss des Cergehalts auf die Anzahl der Dispersoide für 25 mm dicke Y2-Proben und für 75 mm dicke Y4-Proben dargestellt. Die Anzahl der Dispersoide pro Quadratmillimeter, die aus dem metallographischen Schliff ermittelt wurden, steigt bei den Y2-Proben ab etwa 0,03 Gew.% Ce und bei den Y4-Proben ab 0,05 Gew.% Ce kontinuierlich mit dem Cergehalt an. Für die Y2-Proben ist dieser Anstieg bis zu 50 Prozent stärker als für die dickwandigeren Y4-Proben.

Für beide Probengrößen ist ein Fit durchgeführt worden. Aus dem Schnittpunkt der Regressionsgleichungen mit der Ordinate lässt sich der Anteil von Dispersoiden bestimmen, die ohne die Zugabe von Cer bereits in den Proben vorhanden sind. Für die Y2-Proben liegt dieser Wert bei 310 Dispersoiden pro mm^2 und für die Y4-Proben bei 156 Dispersoiden pro mm^2 .

Dieses Ergebnis kann gut den theoretischen Berechnungen zur Zahl der Dispersoide in Abhängigkeit von Cer und Schwefelgehalt in Abbildung 2.38 (S. 78) gegenüber gestellt werden. So ergibt sich bei einem Cergehalt von etwa 0,08 Gew.% Cer aus Abbildung 2.38 eine Zahl von etwa 1200 Dispersoiden pro Quadratmillimeter mit einer Größe von $1\text{ }\mu\text{m}$ oder etwa 1050 Dispersoide pro Quadratmillimeter mit einer Größe von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ (gekennzeichnet durch rote Punkte in Abbildung 2.54). Diese Werte stimmen unter Berücksichtigung der Standardabweichung gut mit den gemessenen Werten überein.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Zahl der Dispersoide durch eine Zugabe von Cer stärker steigt, wenn die Erstarrungszeit kürzer ist. Eine lange Erstarrungszeit hingegen führt zu einer Reduktion der Zahl der Dispersoide durch Koagulation oder Aufstieg in den Speiser. Die kornfeinende Wirkung

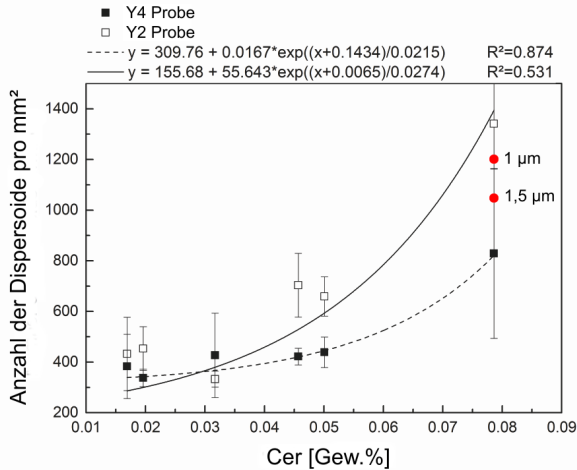


Abbildung 2.54: Einfluss des Cergehalts in Abhängigkeit von der Probenwandstärke auf die Anzahl der Dispersoide; rote Punkte: theoretisch berechnete Anzahl der Dispersoide nach Gleichung 2.56 S. 77

der Dispersoide wird dadurch herabgesetzt und die Kerbwirkung aufgrund der Größenzunahme erhöht.

Aus diesem Grund wurde die Größenverteilung der Dispersoide bestimmt. Da in den lichtmikroskopischen Aufnahmen nicht zwischen cerhaltigen und cerfreien Dispersoiden unterschieden werden kann, wurde für die Auswertung in Abbildung 2.55 wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde die Häufigkeit der Dispersoide in einem Größenintervall von $0,1 \mu\text{m}$ für die Proben mit $0,0169 \text{ Gew.\% Ce}$ sowie mit $0,0457 \text{ Gew.\% Ce}$ und $0,0501 \text{ Gew.\% Ce}$ bestimmt. Anschließend wurde vom Mittelwert aus den Proben mit $0,0457$ und $0,0501 \text{ Gew.\% Ce}$ die Zahl der Dispersoide aus der Probe mit $0,0169 \text{ Gew.\% Ce}$ abgezogen und in Abbildung 2.55 in Abhängigkeit vom äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD)⁵ aufgetragen. Durch diese Darstellung wird es möglich zu ermitteln, wie viele Dispersoide mit welchem Durchmesser durch eine Erhöhung des Cergehaltes entstanden sind. Andere Dispersoide werden so nicht berücksichtigt. Dies ist sowohl für Y2- als auch Y4-Proben durchgeführt worden.

⁵ der äquivalente Kreisdurchmesser bezeichnet den Durchmesser, der sich aus der gemessenen Fläche für einen perfekten den Partikel überdeckenden Kreis berechnet

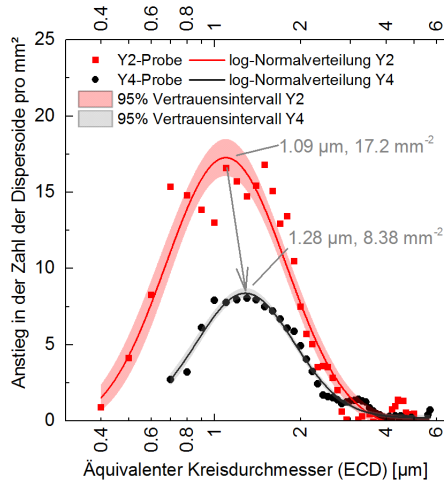


Abbildung 2.55: Differenz in der Zahl der Dispersoide zwischen einem Stahl 1.6740 mit 0,0169 Gew.% Ce und 0,0457/0,0501 Gew.% Cer

Abbildung 2.55 ist zu entnehmen, dass die Zahl der Dispersoide durch die Erhöhung des Cergehaltes um etwa 300 ppm bei den Y2-Proben im Bereich zwischen 0,4 und 2,8 µm und bei den Y4-Proben zwischen 0,7 und 3,2 µm angestiegen ist. Der mittlere ECD wurde durch das Maximum der logarithmischen Normalverteilung bei 1,09 µm für die Y2-Proben und bei 1,28 µm für die Y4-Proben bestimmt. Dieses Ergebnis stimmt mit den theoretischen Berechnungen zur Anzahl der Dispersoide pro Quadratmillimeter, dargestellt in Abbildung 2.54 durch rote Punkte, überein.

Es zeigt sich, dass bei einem primär ferritisch erstarrendem Stahl (1.6740) mit Zunahme der Wandstärke die Zahl der Dispersoide ab- und der mittlere Durchmesser zunimmt. Erklärt werden kann dies durch die Koagulation der Dispersoide in der Y4-Probe. Koagulieren zwei Dispersoide miteinander, besitzt der „neue“ Dispersoid das doppelte Volumen. Der Durchmesser hingegen wächst lediglich um etwa 20 %. Dies stimmt mit dem Ergebnis aus Abbildung 2.55 überein, in dem das Maximum der Normalverteilung sich in der Höhe halbiert und um etwa 20 % zu größeren Durchmesser verschiebt. Das Ergebnis zeigt, dass eine Verlängerung der Erstarrungszeit von 3 auf 11 min ausreicht, damit im Mittel zwei Dispersoide miteinander koagulieren.

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

Theoretisch wäre auch ein Aufstieg von Dispersoiden in den Speiser denkbar, denn je größer diese werden, desto leichter steigen diese aufgrund der auf sie wirkenden Auftriebskraft auf. Dass dies bei den untersuchten Proben und der Größe der Dispersoide nicht der Fall ist, zeigt die Berechnung der Aufstiegsgeschwindigkeit von globularen Partikeln in einer Stahlschmelze mit einer Viskosität von $\eta = 0,019 \text{ cm/s}$ [TW27] unter Berücksichtigung einer laminaren Strömung nach Gleichung (2.61) [PS65].

$$v = \frac{2r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9\eta} \quad (2.61)$$

Diese liegt für einen Dispersoiddurchmesser von 1 bis 5 μm bei einer angenommenen Dichte des Dispersoids von 5,0 g/cm^3 und von 7,1 g/cm^3 für den flüssigen Stahl zwischen 0,036 und 0,904 mm/min . Unter Berücksichtigung einer Erstarrungszeit von 11 min bei den Y4-Proben können selbst größere Dispersoide maximal eine Strecke von unter 5 mm überwinden. Auftretende Strömungen können dies zwar noch steigern, jedoch ist nicht mit einer signifikanten Abnahme der Zahl der Dispersoide durch Auftrieb zu rechnen. Das zeigt sich auch in den Messergebnissen.

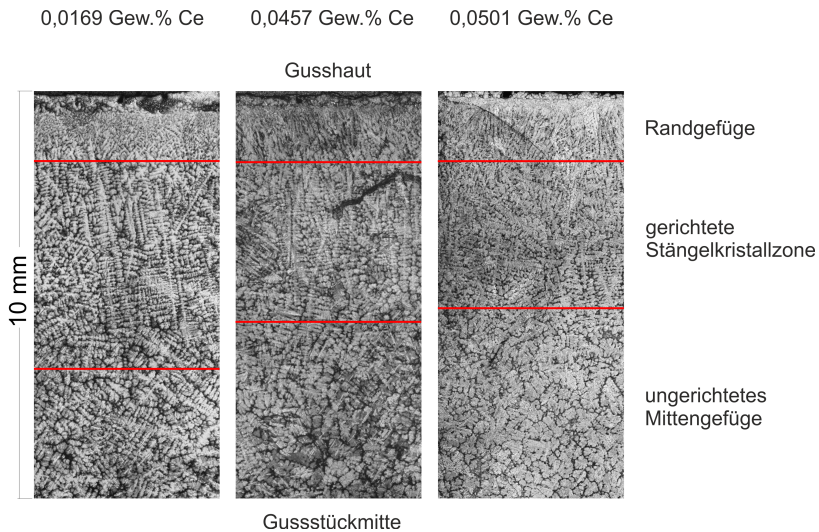


Abbildung 2.56: Abhängigkeit des Anteils globularen Gefüges beim Stahl 1.6740 vom Cergehalt

Die Zugabe von Cer und damit die gezielte Erzeugung von Dispersoiden ist mit der Erwartung an ein feineres Gefüge verbunden. Aus diesem Grund wurde das Primärgefüge durch Ätzung sichtbar gemacht und in Abbildung 2.56 für die Proben aus Abbildung 2.55 mit steigendem Cer- und damit Dispersoidgehalt von links nach rechts dargestellt. Die unterschiedlichen Bereiche des Erstarrungsgefüges wurden durch rote Linien gekennzeichnet.

Es ist zu erkennen, dass die feinglobulitische Randzone in allen Gefügen den gleichen Anteil aufweist. Mit steigenden Cergehalten nimmt der Anteil der Stängelkristallzone ab und der des ungerichteten Mittgefüges zu. Zudem ist erkennbar, dass das ungerichtete Mittgefüge mit steigendem Cergehalt feiner wird.

Die Feinung des endogenen Gefüges kann unter Berücksichtigung der dargestellten Grundlagen zur Erstarrung (Kapitel 2.1.1, S. 4) nur durch zwei Mechanismen erklärt werden: Zum einen durch eine bessere Benetzung vorhandener Keimstellen und/oder zum anderen durch eine höhere Gesamtzahl verfügbarer Keimstellen. Da der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Benetzung bereits in den vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde, soll in diesem Kapitel die Wirkung der Dispersoide untersucht werden. Dafür wurde die Länge der Rand- und Stängelkristallzone gegen die Zahl der Dispersoide aufgetragen und in Abbildung 2.57 dargestellt.

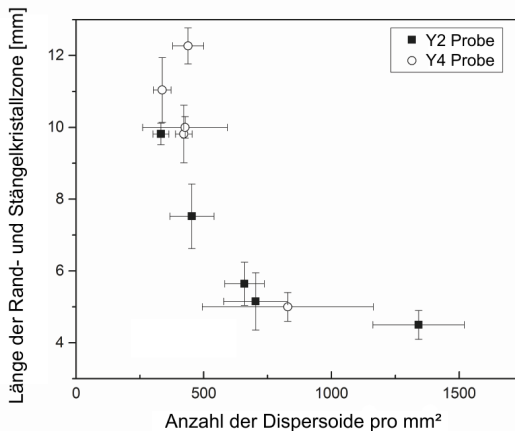


Abbildung 2.57: Länge der Rand- und Stängelkristallzone in Abhängigkeit von der Zahl der Dispersoide im Stahl 1.6740

Dem ist zu entnehmen, dass die Länge der Rand- und Stängelkristallzone mit einer steigenden Zahl von Dispersoiden abnimmt. Aufgrund der insgesamt höheren Zahl von Dispersoiden in den langsam erstarrenden Y2-Proben ist die Abnahme bei diesen ausgeprägter.

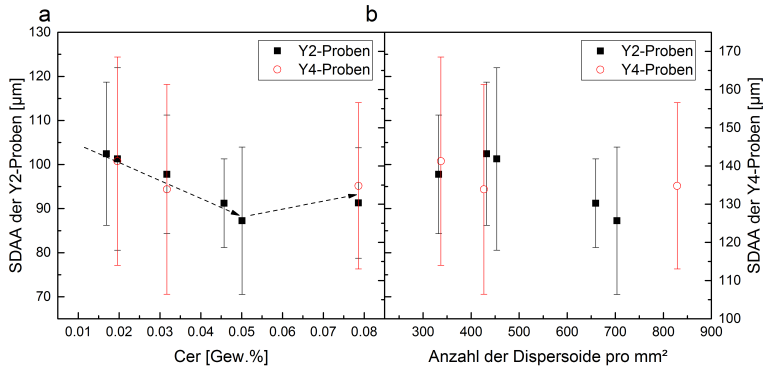


Abbildung 2.58: Einfluss von a) Cergehalt und b) Anzahl der Dispersoide auf den SDAA gemessen; Stahl 1.6740

Parallel dazu wurde der SDAA in der Stängelkristallzone gemessen und gegen den Cergehalt und die Zahl der Dispersoide in Abbildung 2.58 aufgetragen. Bei der Betrachtung der Abhängigkeit des SDAA vom Cergehalt ist eine leichte Tendenz zu einem Minimum bei 0,05 Gew.% Cer zu erkennen mit einem anschließenden Anstieg bei höheren Gehalten (gestrichelte Pfeile). Aufgrund der probenbedingt hohen Standardabweichung bei der Messung des SDAA kann nicht von einer signifikanten Korrelation gesprochen werden. Es zeigt sich jedoch ein ähnlicher Kurvenverlauf wie beim Stahl 1.3505 in Kapitel 2.4.2.1 (S. 89), der ebenfalls ein Minimum aufweist. Eine Abhängigkeit des SDAA von der Zahl der Dispersoide ist nicht zu erkennen.

In der Literatur sind zwei empirische Modelle von WON UND THOMAS und OGINO et al. zur Beschreibung des SDAA in Stählen unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Stahls und der Abkühlungsgeschwindigkeit bekannt [WT01, MLK10]. In Abbildung 2.59 ist der minimale und maximale gemessene SDAA aus den Ergebnissen im Vergleich zu den empirischen Modellen in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit aufgetragen. Unter Berücksichtigung der in der Erstarrungssimulation ermittelten Abkühlungsgeschwindigkeit von 3 K/s kann festgestellt werden, dass der experimentell

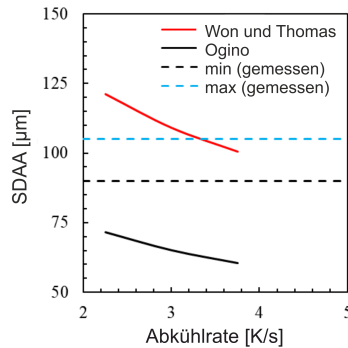


Abbildung 2.59: Minimal und maximal gemessener SDAA aus Kapitel 2.4.2.3 (S. 99) im Vergleich mit den empirischen Modellen nach [WT01, MLK10]

ermittelte SDAA mit den empirischen Modell nach WON UND THOMAS übereinstimmt.

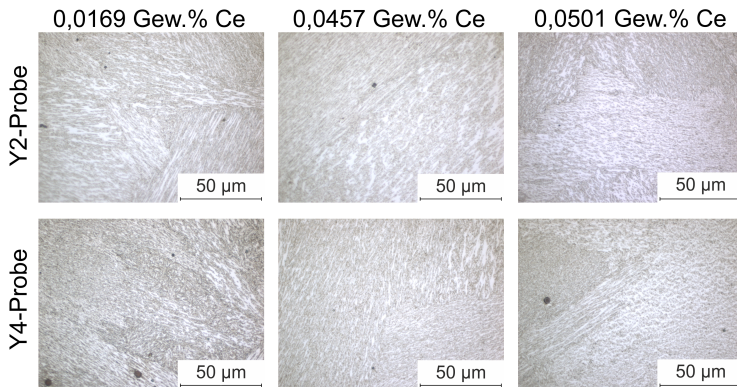


Abbildung 2.60: Gefüge der vergüteten Proben mit verschiedenen Cergehalten; Nitalätzung; 1000fache Vergrößerung

Neben der systematischen Untersuchung des Gussgefüges wurden auch die Auswirkungen auf das Vergütungsgefüge betrachtet. Dazu wurde zunächst ein metallographischer Schliff von den Proben angefertigt und anschließend das Gefüge des vergüteten Stahls durch eine Nitalätzung sichtbar gemacht. In Abbildung 2.60 ist das Gefüge für drei unterschiedliche Cergehalte jeweils aus

der Y2- und Y4-Probe gegenübergestellt. Die Bilder zeigen zum Teil globulare Dispersoide (dunkelgrau), feindispersen Ferrit (helle Flächen) und Zementits mit möglichen Anteilen von Restmartensit (grau), welcher sich während der Wärmebehandlung aus tetragonalem Martensit gebildet hat. Die erkennbare dreidimensionale Struktur des Zementit resultiert aus der ursprünglichen Martensitstruktur. Ein Einfluss des Cergehalts auf die Ausbildung des Ferrits konnte im Gegensatz zur Literatur nicht festgestellt werden [LLJ12].

In Abbildung 2.61 sind die mechanischen Kennwerte der Proben im Gusszustand und im vergüteten Zustand in Abhängigkeit von der Länge der Rand- und Stängelkristallzone dargestellt. Damit lässt sich der Einfluss des Primärgefüges auf die mechanischen Eigenschaften ermitteln. Die Zugfestigkeit, 0,2 % Dehngrenze und Bruchdehnung der Proben im Gusszustand sind unabhängig von der Länge der Rand- und Stängelkristallzone gleich. Bei allen Proben tritt ausschließlich Sprödbbruch mit nur minimaler Bruchdehnung auf. Bei den Y2-Proben ist im Vergleich zu den Y4-Proben eine etwas höhere Zugfestigkeit und Bruchdehnung aufgrund einer schnelleren Abkühlung und damit kleinerer Körner festzustellen.

Bei den vergüteten Proben nimmt die Zugfestigkeit ebenso wie die Dehngrenze mit einer längeren Rand- und Stängelkristallzone ab. Eine ähnliche Tendenz zeigt sich auch bei der Bruchdehnung, wobei diese nicht signifikant ist. Für alle Kennwerte lässt sich zudem feststellen, dass die Änderung der mechanischen Kennwerte bei den Y4-Proben im Vergleich zu den Y2-Proben geringer ausgeprägt ist. Das kann dadurch erklärt werden, dass die relative Änderung der Stängelkristallzone in Relation zur Probendicke bei den Y4-Proben nur bei 6,5 % und bei den Y2-Proben bei 25 % liegt.

In Abbildung 2.62 ist eine Detailaufnahme der Bruchfläche einer Probe im a) Gusszustand und einer Probe im b) vergüteten Zustand zu sehen. Im Sprödbbruch in a) zeigt sich deutlich ein heller cerhaltiger Dispersoid, der auf derselben Ebene wie die ihn umgebende Stahlmatrix getrennt wurde. Im Gegensatz dazu sind die Dispersoide in den Bruchflächen der vergüteten Probe intakt und liegen im Zentrum sogenannter „Dimpel“.

Der Anstieg der Zugfestigkeit in den vergüteten Proben durch die Zugabe von Cer kann anhand der Bruchflächen wie folgt erklärt werden. Im Falle eines duktilen Bruchs beginnt durch Spannungsüberhöhungen an den Dispersoiden plastische Verformung einzusetzen. Dadurch bilden sich kleine Hohlräume an den Dispersoiden und Versetzungen sammeln sich in diesem Bereich an [Nor09]. Steigt die Belastung an, dehnen sich diese Hohlräume weiter aus. Damit sich diese mit den angrenzenden Hohlräumen verbinden können, sind

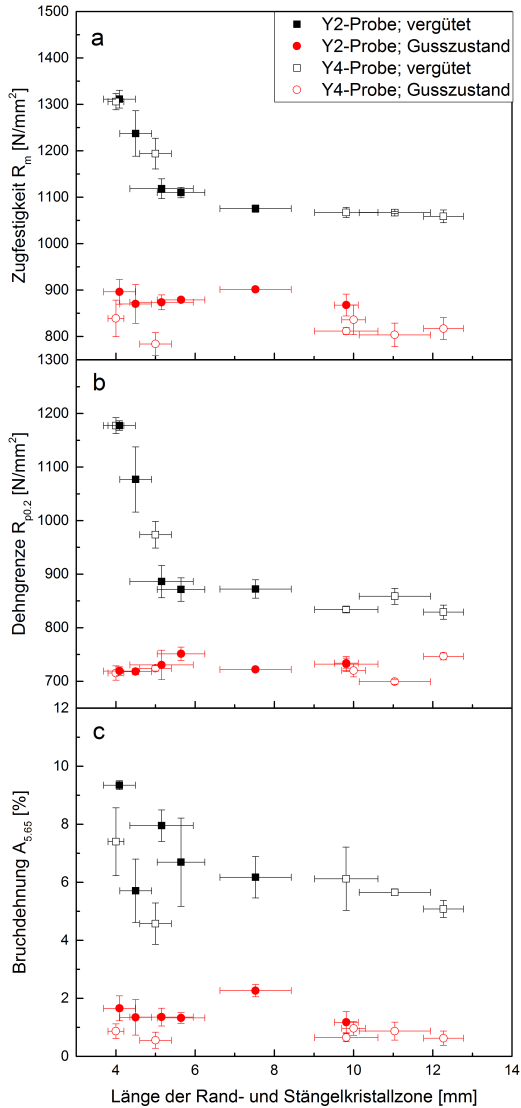


Abbildung 2.61: Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und Gefüge

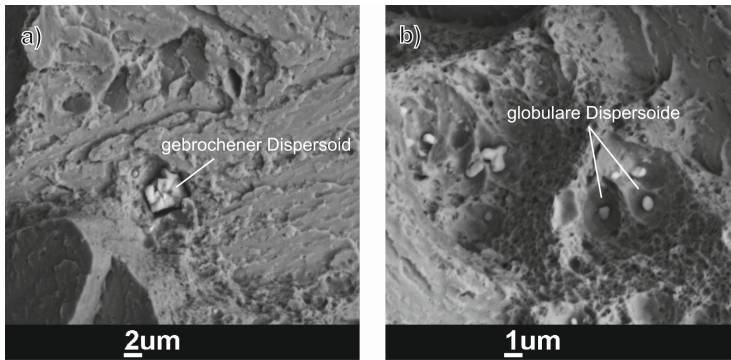


Abbildung 2.62: REM-Aufnahme einer Bruchfläche mit Cerdispersoiden: a) Sprödbbruch im Gusszustand b) duktiler Bruch im vergüteten Zustand

jedoch zusätzliche Kräfte notwendig, die ein seitliches Wachsen der Hohlräume ermöglichen [BH06]. Der dreidimensionale Spannungszustand begünstigt die Ansammlung von Versetzungen an den Dispersoiden, wodurch der Werkstoff lokal kaltverfestigt und die Zugfestigkeit steigt.

Dies ist jedoch nur möglich, wenn kleine Dispersoide vorliegen, da die Spannungsüberhöhung mit der Größe der Dispersoide ansteigt. Aus diesem Grund ist die Steigerung bei den Y2-Proben ausgeprägter als bei den Y4-Proben, bei denen die Dispersoide größer sind. Bei einem spröden Bruch führen die Dispersoide folglich zu keiner Veränderung der mechanischen Eigenschaften, da durch die fehlende Duktilität keine Hohlräume entstehen können.

Die Ergebnisse zum Einfluss von Cer auf die mechanischen Eigenschaften eines ferritisch erstarrenden, niedriglegierten Vergütungsstahl (1.6740) lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Zugabe von Cer erhöht ab einem Gehalt von 0,03 Gew.% Ce bei Y2-Proben und ab einem Gehalt von 0,05 Gew.% Ce bei Y4-Proben den Anteil von Dispersoiden. Durch die Zugabe von Cer in die Stahlschmelze entstehen Dispersoide mit einem mittleren Durchmesser von 1,09 µm, die im Mittel ihr Volumen bei einer Verlängerung der Erstarungszeit von 3 auf 11 min verdoppeln und einen Durchmesser von 1,28 µm besitzen. Des Weiteren nimmt mit der Anzahl der Dispersoide die Länge der Stängelkristallzone ab. Eine kürzere Stängelkristallzone und eine hohe Zahl von Dispersoiden erhöhen die Zugfestigkeit vergüteter Proben durch lokale Kaltverfestigung an den Dispersoiden.

2.4.2.4 Zugabe einer Cervorlegierung im kontinuierlichen Strangussverfahren

Die für die Untersuchung erzeugten Knüppel wurden mit einer Gießgeschwindigkeit von 3 m/min vergossen und haben die Zusammensetzung in Tabelle 2.9 (S. 61). Bei einer angenommenen Dichte von $7,1 \text{ g/cm}^3$ und einer Drahteinspulggeschwindigkeit von ca. 1,5 m/min ergibt sich ein Zielgehalt von 20 ppm Cer im Stahl. Der Zielgehalt ist bewusst niedriger als in den bisherigen Untersuchungen gewählt worden. Zum einen wird so das Risiko eines Durchbruchs durch die Strangschale minimiert und zum anderen kann der Einfluss von gelöstem Cer auf den Stahl ohne Cerdispersoide betrachtet werden. Aufgrund der niedrigen Aktivität des Cers ist keine signifikante Erhöhung der Anzahl der Einschlüsse zu erwarten. Die Kontrolle der Zusammensetzung mittels Spektralanalyse hat einen Wert von 19 ppm Ce ergeben. Aufgrund der Varianz in der chemischen Zusammensetzung des Drahts und der Analysetoleranz des Spektrometers kann deshalb ein vollständiges Ausbringen des Cers angenommen werden. Im Vergleich dazu haben Versuche im Rahmen des GRAINCONT-Projektes mit dem sogenannten HOLLOW-JET-NOZZLE, bei denen eine Cervorlegierung pulverförmig in das Tauchrohr zugeführt wurde, ein Ausbringen von lediglich 50 und 60 % erreicht. Das hat in dem Projekt zur Ansammlung von Schlacke in der Kokille geführt [And11, S.65-67]. Derartige Probleme konnten in den mit Draht durchgeführten Versuchen nicht festgestellt werden.

Die Einschlussanalyse mit dem VMET-Verfahren liefert die in Abbildung 2.63 dargestellten Ergebnisse. Die Zuordnung der Einschlüsse erfolgte nach der Tabelle 5.3 (S. 224) im Anhang. Abbildung 2.63 a) ist zu entnehmen, dass die Anzahl der Einschlüsse pro Quadratmillimeter in dem mit Cer legierten Strang 6 gegenüber Strang 1 ohne Cerzugabe um etwa 30 bis 50 % reduziert ist. Die Zahl der cerhaltigen Einschlüsse mit einem Cergehalt größer 5 Gew.% steigt dabei an Position II und III auf einen Anteil von etwa 20 % an. In der Strangschale ist kein erhöhter Anteil von cerhaltigen Einschlüssen zu festzustellen. Die Einschlüsse, die relativ zum Vergleichsstrang am stärksten abgenommen haben, sind MnSiO_3 und MnS , ebenso wie CaAl .

Des Weiteren ist Abbildung 2.63 b) zu entnehmen, dass durch die Cerzugabe in Strang 6 die Einschlussfläche an allen Positionen nahezu gleich bleibt, wohingegen diese in Strang 1 die Einschlussfläche von Position I (Strangschale) zu Position III (Strangmitte) um etwa 300 % zunimmt. Die Einschlüsse mit der stärksten Zunahme im Strang 1 sind Al_2O_3 und Calciumaluminat (CaAl). Der

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

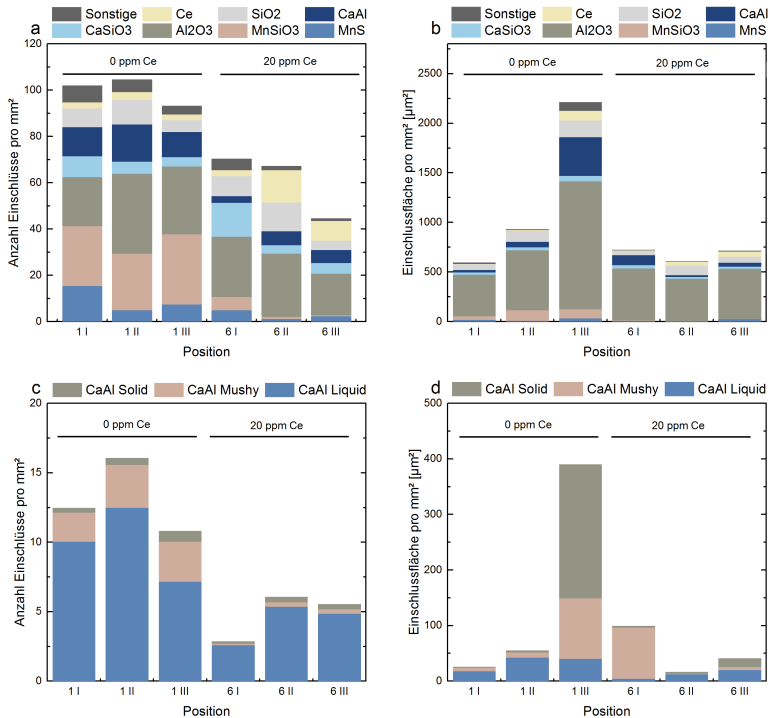


Abbildung 2.63: Einschlussverteilung in den Strängen 1 ohne Cer und 6 mit Cer an den Positionen I (Strangschale) bis III (Strangmitte); a) & c) Anzahl und b) & d) Fläche der Einschlüsse in Abhängigkeit von der Position im Strang; c) & d) nur für Calziumaluminat

Flächenanteil cerhaltiger Einschlüsse ist in beiden Strängen vernachlässigbar gering.

Die Veränderung in der Zahl und Fläche der Calziumaluminat ist in Abbildung 2.63 c) und d) noch einmal detaillierter dargestellt. Dem ist zu entnehmen, dass die Zahl der Einschlüsse mit einer Zusammensetzung innerhalb des Erstarrungsintervalls der Calziumaluminat (Mushy) in Strang 1 höher ist als in Strang 6. Die Einschlussfläche hat sich insbesondere im

Bereich der festen CaAl an Position III in Strang 1 ohne Cer erhöht (Abbildung 2.63 d)).

Eine Verringerung der Anzahl der Einschlüsse im Stahl kann durch drei Vorgänge erklärt werden: Erstens die Einschlüsse koagulieren, zweitens die Bildung weiterer Einschlüsse wird verringert oder unterbunden und drittens die Anzahl der Einschlüsse wird reduziert. Im ersten Fall sollte bei verringerter Einschlusszahl eine ähnliche Einschlussfläche im Schliff gemessen werden, da das Volumen der Dispersoide konstant bleibt. In der Strangschale an Position I ist dies der Fall. Erklärt werden kann die stärkere Koagulation von Einschlüssen im Strang 6 durch eine lokal erhöhte Turbulenz am Einspulpunkt oder durch eine leichte Modifikation der Zusammensetzung vorhandener Einschlüsse. An Position II und III hingegen ist die Zahl und die Fläche der Einschlüsse im Strang 6 signifikant kleiner als im Strang 1.

Der Anstieg der Einschlussfläche von der Strangschale zur Strangmitte in Strang 1 kann durch Makroseigerungen und die dadurch hervorgerufenen Fällungsreaktionen, wie z.B. der Desoxidationsreaktion mit Aluminium erklärt werden. Die Ausscheidungen solcher Fällungsprodukte erfolgt während der Erstarrung bevorzugt an bereits vorhandenen Einschlüssen; dadurch erhöht sich die Einschlussfläche, jedoch nicht die Anzahl.

Da sich die Einschlussfläche im Strang 6 mit Cer von Pos. I bis III nicht erhöht hat, ist anzunehmen, dass keine Fällungsreaktionen im Erstarrungsverlauf stattgefunden haben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Cer, wie bereits in Abschnitt 2.4.1 dargestellt, die Aktivität von Aluminium und Sauerstoff herabsetzt, sodass Fällungsreaktionen unterbunden werden. Dieses Ergebnis bestätigt die aus den thermodynamischen Berechnungen bekannte Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit bei Cergehalten bis 0,015 Gew.% Ce. Dieses Ergebnis aus einem Versuch in industriellem Umfeld deckt sich mit den Untersuchungen von DRAPLA, der bei einem 42CrMo4 eine Verringerung der mittleren Einschlussgröße nach einer Cerzugabe festgestellt hat [DBSe16]. Ebenso mit Untersuchungen von LIU et al., der eine Verringerung des totalen Sauerstoffgehalts in mit Cer behandelten Federstählen ermittelt hat [LWC14].

Eine Zugabe von wenigen ppm Cer hat in den Untersuchungen das Potential zur Verringerung von Einschlüssen, die durch Makroseigerungen entstehen, gezeigt und damit eine homogenere Verteilung der Einschlüsse im Strang herbeigeführt. Dies deckt ich in Teilen mit den Ergebnisse von DRAPLA, der eine Verringerung der Einschlussgröße durch eine Zugabe von Cer beobachtet hat [DBSe16]. Im Detail ist diese Beobachtung in der Literatur nicht beschrieben.

Da im Fokus dieser Arbeit die Auswirkungen von Cer auf das Primärgefüge von Stahl stehen wird diese Erkenntnis im Folgenden nicht weiter untersucht.

Die auflichtmikroskopische Untersuchung der Einschlüsse in den Drahtproben beider Stränge (Abbildung 5.13 auf S. 225 im Anhang) hat keine signifikanten Erkenntnisse hervorgebracht. Lediglich vereinzelte längliche Einschlüsse wie in Abbildung 2.64 sind häufiger im mit Cer behandelten Strang 6 aufgetreten.

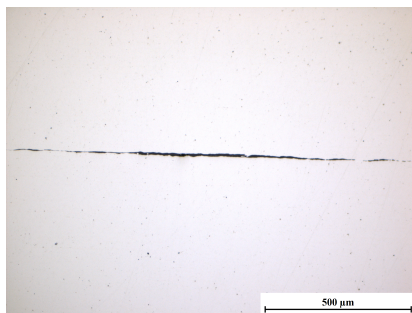


Abbildung 2.64: Länglicher Einschluss aus der Probe mit 20 ppm Cer

Die Ergebnisse der Zugprüfung der warmgewalzten Drähte ist in Tabelle 2.17 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die mechanisch bearbeiteten Proben nach DIN 50125 höhere mechanische Kennwerte aufweisen als die Drahtproben. Außerdem wiesen die cerhaltigen Proben nach DIN 50125 eine leicht höhere Zugfestigkeit bei verringerter Dehnung auf. Da eine Kaltverfestigung bei der Herstellung der Proben nicht vollends ausgeschlossen werden kann, wird der Unterschied als nicht signifikant betrachtet.

Tabelle 2.17: Ergebnisse der mechanischen Prüfung

Cergehalt	Probenform	R_m /MPa	$R_{eh}/R_{p0,2}$ /MPa	A /%
20 ppm	DIN 50125 Form A	$485 \pm 3,3$	$356 \pm 2,41$	$31,4 \pm 0,6$
0 ppm	DIN 50125 Form A	$475 \pm 2,95$	$340 \pm 1,93$	$34,3 \pm 2,0$
20 ppm	Draht	464 ± 1	320	$22,2 \pm 5$
0 ppm	Draht	465 ± 1	320	$21,2 \pm 5$

Die Versuche zur Einspulung von Cerfülldraht in eine Stranggusskokille haben zu keinen Beeinträchtigungen des Prozessablauf geführt. Der verwendete Draht hat sich schnell genug aufgelöst und das Cer ist vollständig in die

Schmelze übergegangen. Schlackebildung, wie sie in der Literatur beschrieben wird [And11, S.65-67], ist nicht aufgetreten. Der niedrige Cergehalt des Drahts begrenzt jedoch die Cerzugabe nach oben, weshalb maximal 20 ppm Cer erzielt werden konnten.

Dieser Gehalt hat im Werkstoff zu keiner Veränderung der mechanischen Eigenschaften geführt, jedoch hat sich die Zunahme der Einschlüsse durch Makroseigerungen insbesondere in der Strangmitte im Vergleich zum unbehandelten Strang reduziert. Dadurch konnten die thermodynamischen Berechnungen zur Sauerstofflöslichkeit und die angenommenen Wechselwirkungskoeffizienten bestätigt werden.

2.4.3 Phasensfeldsimulation

In Abbildung 2.65 sind der mit MAGMASOFT simulierte Temperaturverlauf in der Y2-Probe (schwarze Punkte) und drei Temperaturverläufe bei ein angenommenen konstanten Wärmestromdichte \dot{q} dargestellt (durgezogene Linien). Die Wärmestromdichte von $\dot{q} = 10,575 \text{ J}/(\text{cm}^2\text{s})$ (schwarze Linie), entspricht einer Abkühlgeschwindigkeit der Y2-Probe von 3 K/s, die aus der MAGMASOFT-Simulation vor dem Erstarrungsbeginn bestimmt wurde.

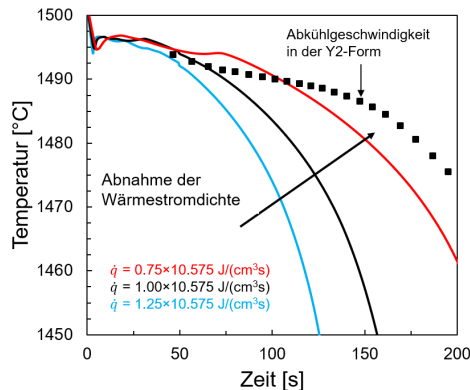


Abbildung 2.65: Vergleich des Temperaturverlaufs in der Y2-Probe mit den simulierten Abkühlkurven bei konstanter Wärmestromdichte; $L = 1 \text{ mm}$; Randbedingungen in Tabelle 2.11 S. 63

Es ist zu erkennen, dass die simulierte Temperatur in der Y2-Probe zunächst mit der schwarzen Linie übereinstimmt, jedoch ab Sekunde 70 deutlich

von dieser abweicht. Das ist dadurch zu erklären, dass in der MAGMASOFT-Simulation die Wärmekapazität der Sandform berücksichtigt ist. Dadurch verringert sich die Abkühlgeschwindigkeit kontinuierlich, weshalb eine Abweichung der schwarzen Punkte nach oben auftritt. Für die Bestimmung des Einflusses der Keimdichte auf den SDAA wurde jedoch mit den drei konstanten Wärmestromdichten gerechnet, um den Einfluss der Keimzahl unabhängig von den äußeren Randbedingungen, wie dem Formstoff, betrachten zu können.

In einem zweiten Schritt wurde geklärt, welchen Einfluss die Wärmestromdichte auf die Rekaleszenz, dem Anstieg der Temperatur nach der Unterkühlung unter Liquidus, zu Beginn der Erstarrung hat. Der Temperaturverlauf bei einer intiierten halben Korngrößen von $L = 1$ mm ist in Abbildung 2.66 für die drei Wärmestromdichten \dot{q} dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in der Phasenfeldsimulation bei allen Abkühlkurven eine Rekaleszenz auftritt. Die maximale Unterkühlung zeigt dabei keine Abhängigkeit von der angenommenen Wärmestromdichte. Die geringste Rekaleszenz kann für die mittlere angenommene Wärmestromdichte ermittelt werden. Der Anstieg nach der maximalen Unterkühlung steigt mit der Höhe der Wärmestromdichte an.

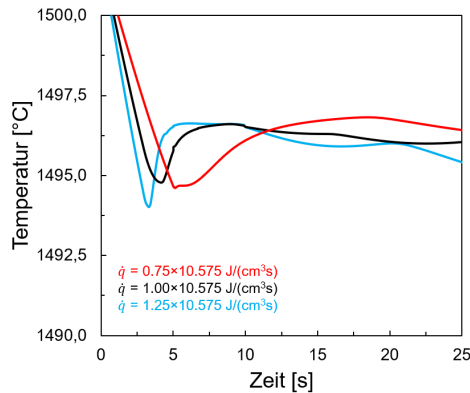


Abbildung 2.66: Temperaturzeitverlauf aus der Simulation zu Beginn der Erstarrung für drei unterschiedliche Wärmestromdichten; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11 S. 63

Dies ist gut an der minimalen Abkühlrate in Abbildung 2.67 zu erkennen. Während die minimale Abkühlrate bei einer Wärmestromdichte von $\dot{q} = 1,25 \cdot 10,575 \text{ J}/(\text{cm}^3/\text{s})$ bis zu $-3,4 \text{ K/s}$ beträgt ist diese bei einer Wärmestromdichte von $\dot{q} = 0,75 \cdot 10,575 \text{ J}/(\text{cm}^3/\text{s})$ nur $-0,4 \text{ K/s}$. Zudem ist die Zeit bis zum

Ende der Rekaleszenz (Maximum in der Temperaturkurve) bei geringeren Wärmestromdichten länger. Dies ist entgegengesetzt der Erwartung, da davon ausgegangen wurde, dass eine geringere Wärmestromdichte eine schnellere Erwärmung auf die maximale Temperatur nach der Rekaleszenz ermöglicht. Insgesamt zeigen jedoch alle Kurven eine ähnliche Abkühlrate nach dem Ende der Rekaleszenz.

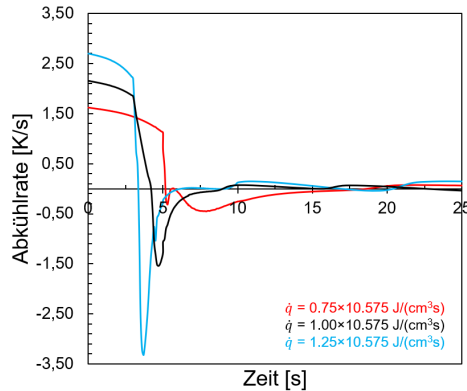


Abbildung 2.67: In der Phasenfeldsimulation ermittelte Abkühlraten für drei unterschiedliche Wärmestromdichten zu Beginn der Erstarrung; $L = 1 \text{ mm}$; Randbedingungen in Tabelle 2.11 S. 63

In Abbildung 2.68 ist die Abkühlrate nach dem Ende der Rekaleszenz noch einmal vergrößert dargestellt. Es zeigt sich ein alternierender Kurvenverlauf, der sich aus der Ferrit-Austenit-Umwandlung ergibt, der jedoch keine Abhängigkeit von den untersuchten Wärmestromdichten zeigt, obwohl diese um bis zu 50% voneinander abweichen.

Daraus ergibt sich, dass die Zeit der Rekaleszenz von der Wärmestromdichte abhängt. Die Abkühlrate ist in dieser Zeit jedoch unabhängig von der Wärmestromdichte und nahezu konstant. Aus diesem Grund wurde das dendritische Wachstum bis zum Ende der Rekaleszenz simuliert, um den Einfluss der Rekaleszenzdauer auf das Primärgefüge zu ermitteln. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.69 für die geringste (links) und höchste (rechts) Wärmestromdichte gegenübergestellt. In beiden Abbildung ist ein primärer Dendritenarm zu erkennen, der erste sekundäre Dendritenarme aufweist. Ein signifikanter Unterschied ist nicht zu erkennen und unter Berücksichtigung der Literatur zum SDAA ([KF86, FÅ06]) nicht zu erwarten, da eine konstante Abkühlrate

2 Die Kornfeinung des Primärgefüges

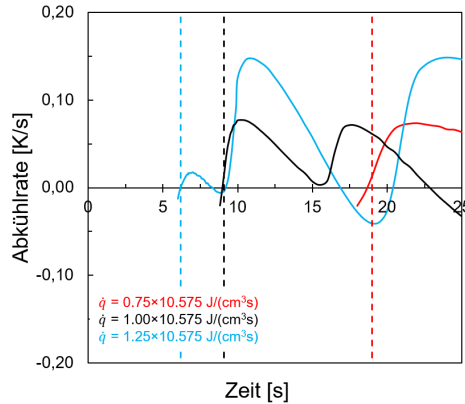


Abbildung 2.68: Simulierte Abkühlrate für drei unterschiedliche Wärmestromdichten nach dem Ende der Rekaleszenz; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11

in diesem Zeitraum vorliegt (vgl. Gleichung (2.27), S. 20). Das stimmt mit den Ergebnissen von WÖN und THOMAS überein, die keine signifikante Änderung des SDAA bei einer Variation der Abkühlrate unterhalb von 5 K/s mit ihrem mathematischen Modell prognostizieren [WT01]. Daraus wird die Schlussfolgerung gezogen, dass Änderungen sich erst nach der Rekaleszenz ausbilden können.

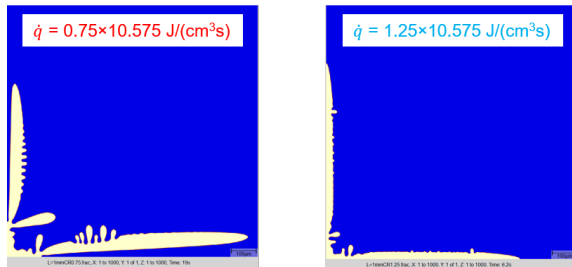


Abbildung 2.69: Simuliertes dendritisches Primärgefüge nach dem Ende der Rekaleszenz für die in den Berechnungen niedrigste (links) und höchste (rechts) angenommene Wärmestromdichte; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11

Um den Einfluss unterschiedlicher Wärmestrom- und Keimdichten auf den sekundären Dendritenarmabstand nach der Rekaleszenz zu untersuchen,

wurden deshalb unter Berücksichtigung der Randbedingungen in für drei unterschiedliche Wärmestromdichten je fünf verschiedene Korngrößen simuliert und der SDAA am Ende der Erstarrung ausgewertet. Um die Rechenzeit in der Phasenfeldsimulation zu verkürzen wurde nur ein Viertel eines Korns in der 2D-Darstellung berechnet. Dies ist möglich, da symmetrisches Wachstum in die zwei Raumrichtungen angenommen wird. Die Kantenlänge des Bildes in Abbildung 2.70 mit einem Millimeter entspricht somit einer Korngröße von 2 mm. Der Ursprung des Keimwachstum liegt, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, in allen Darstellungen in der unteren linken Ecke. In den drei Darstellungen sind deutliche Dendritenarme zu erkennen, die anhand der Nickelkonzentration visualisiert worden sind. Der gemessene SDAA (λ_2) ist unterhalb der Bilder angegeben, ebenso ist exemplarisch die Messung an je zwei Stellen mit der gemessenen Länge L_m und der Anzahl der sekundären Arme N in der Nähe des primären Arms dargestellt. Die Auswertung des SDAA erfolgt nach der Darstellung der Simulationsergebnisse für $L = 1$, 2 und 3 mm.

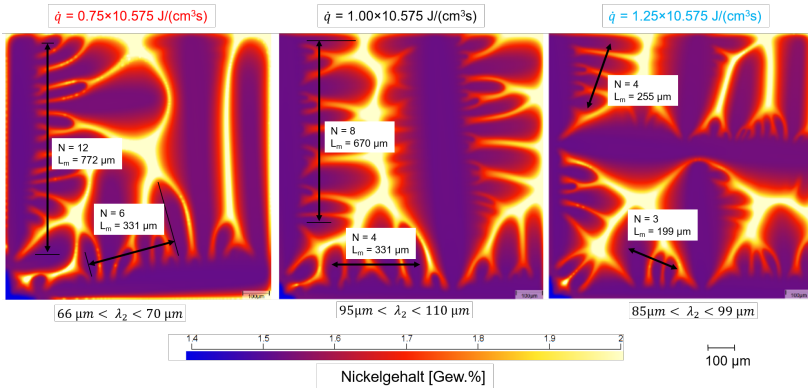


Abbildung 2.70: Darstellung des simulierten dendritischen Primärgefüges anhand der Nickelkonzentration für drei verschiedene Wärmestromdichten und einer Korngröße von 2 mm; $L = 1$ mm

In Abbildung 2.71 ist die Ausbildung der Dendriten anhand der Nickelkonzentration für eine 75% geringere Keimstellendichte angegeben. Die Korngröße beträgt in diesem Fall 4 mm und die Kantenlänge des Bildes 2 mm. Im Gegensatz zu Abbildung 2.70 zeigen die sekundären Dendritenarme deutlich ausgeprägtere tertiäre Arme. Zudem ist zu erkennen, dass sich orthogonal

wachsende sekundäre Dendritenarme berühren und im weiteren Wachstum hindern. Dabei ist eine leicht stärkere Verzweigung der Dendriten bei einer hohen Wärmestromdichte (rechts) zu erkennen.

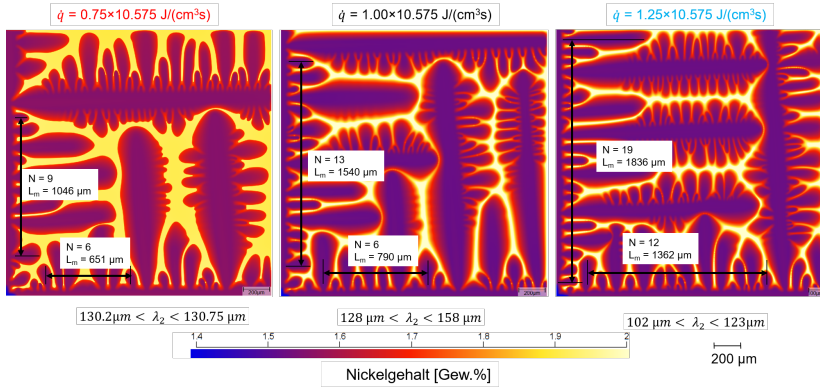


Abbildung 2.71: Darstellung des simulierten dendritischen Primärgefüges anhand der Nickelkonzentration für drei verschiedene Wärmestromdichten und einer Primärkorngröße von 4 mm; $L = 2$ mm

In Abbildung 2.72 ist die Ausbildung der Dendriten anhand der Nickelkonzentration für eine 89% geringere Keimstellendichte im Vergleich zu Abbildung 2.70 angegeben. Die initiierte Korngröße beträgt in diesen Darstellungen 6 mm. Im Vergleich zu Abbildung 2.71 und 2.70 ist die Verzweigung der sekundären Dendritenarme noch deutlicher. In einem metallographischen Schliff, bei dem der Ursprung des primären Dendriten unbekannt wäre, hätte keine Unterscheidung zwischen primärem und sekundären Dendritenarme korrekt vorgenommen werden können. Beim Vergleich der Bilder kann eine etwas höhere Verzweigung der sekundären Dendritenarme mit zunehmender Wärmestromdichte festgestellt werden.

Aus den Abbildungen 2.70, 2.71 und 2.72 wurde der sekundäre Dendritenarmabstand bestimmt und in Abhängigkeit von der Wärmestromdichte für alle drei Korngrößen in Abbildung 2.73 dargestellt. Dabei ist unabhängig von der Keimstellendichte keine signifikante Abhängigkeit von der Wärmestromdichte festzustellen. In Teilen deckt sich der Verlauf der Kurven mit der maximalen Unterkühlung zu Beginn der Erstarrung (vgl. Abbildung 2.66, S. 114). Ein eindeutige Korrelation kann jedoch nicht hergestellt werden. Die Variation der Abkühlrate durch eine Änderung der vorgegebenen Wärmestromdichte um

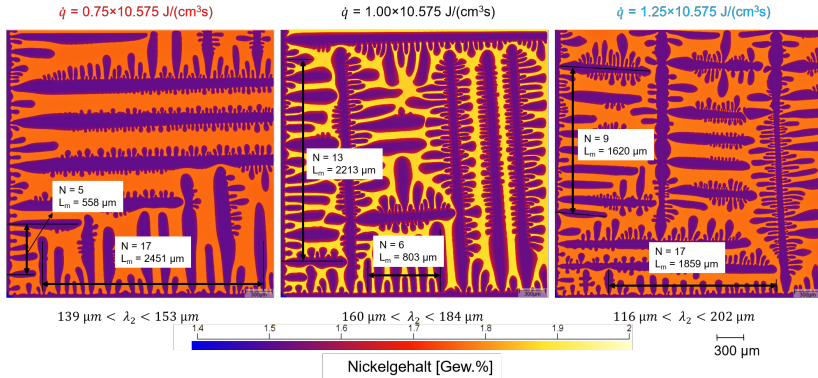


Abbildung 2.72: Darstellung des simulierten dendritischen Primärgefüges anhand der Nickelkonzentration für drei verschiedene Wärmestromdichten und einer Primärkorngroße von 6 mm; $L = 3 \text{ mm}$

bis zu 50 % hat in den Phasenfeldsimulationen unabhängig von der initiierten Korngröße keinen signifikanten Einfluss auf den SDAA gezeigt. Dies entspricht den Ergebnissen von WON UND THOMAS [WT01].

Die in den vorangegangenen Kapiteln beobachteten Unterschiede im SDAA (siehe Abbildung 2.58, S. 104 und 2.48, S. 92) können aus diesem Grund nicht auf Veränderungen in der Abkühlrate zurückgeführt werden.

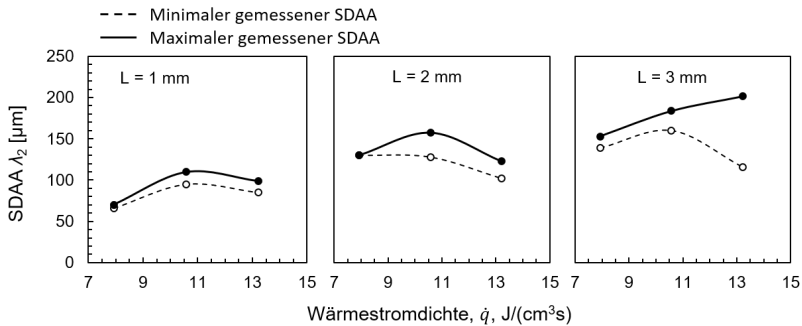


Abbildung 2.73: Abhängigkeit des simulierten SDAA in Abhängigkeit von der Wärmestromdichte für drei verschiedene Korngrößen; links: $L = 1 \text{ mm}$, mitte: $L = 2 \text{ mm}$; rechts: $L = 3 \text{ mm}$

In Abbildung 2.74 ist die Abhängigkeit des SDAA von der halben Korngröße angegeben. In diesen sind zusätzlich zu den vorangegangenen Darstellungen noch die Ergebnisse für $L = 0,75$ mm und $L = 0,5$ mm berücksichtigt aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass unabhängig von der festgelegten Wärmestromdichte der SDAA mit der Korngröße zunimmt. Im Mittel ist bei einer Verdoppelung der halben Korngröße eine Zunahme des SDAA um 50% unabhängig von der Wärmestromdichte festzustellen.

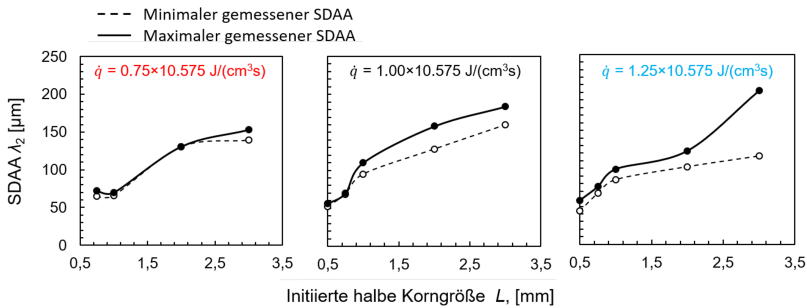


Abbildung 2.74: Abhängigkeit des simulierten SDAA in Abhängigkeit von der Korngröße für drei verschiedene Wärmestromdichten

Um die Auswirkungen der Korngröße auf die Ausbildung der Dendriten zu visualisieren wurde in Abbildung das simulierte Gefüge für fünf verschiedene Korngrößen einer gleichen Wärmestromdichte von $\dot{q} = 10,575 \text{ J}/(\text{cm}^3\text{s})$ dargestellt. Es ist zu erkennen, wie mit der Zunahme der Korngröße die Dendritenarme immer stärker verzweigen. Zudem ist bei genauer Betrachtung mit zunehmender Korngröße eine Vergröberung der sekundären Dendritenarme zu erkennen, hervorgerufen durch Ostwaldreifung.

Aus den Ergebnissen der Phasenfeldsimulation wird die Schlussfolgerung gezogen, dass der in den experimentellen Untersuchungen ermittelte SDAA von der Zahl kornfeinender Dispersoide abhängig ist. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass die Zahl der kornfeinenden Dispersoide deutlich geringer ist als die Gesamtzahl der Dispersoide. So wurden in Kapitel 2.4.2.3 (S. 99) mindestens 300 Dispersoide pro Quadratmillimeter ermittelt, dies entspricht über 100 000 Dispersoiden pro Kubikmillimeter ($d = 1\mu\text{m}$). Die Korngröße des ungerichteten Mittengefüge (vgl. Abbildung 2.56, S. 102) liegt über 1 mm. Unter der Annahme, dass ein Korn ein Volumen von 1 mm^3 einnimmt, sind

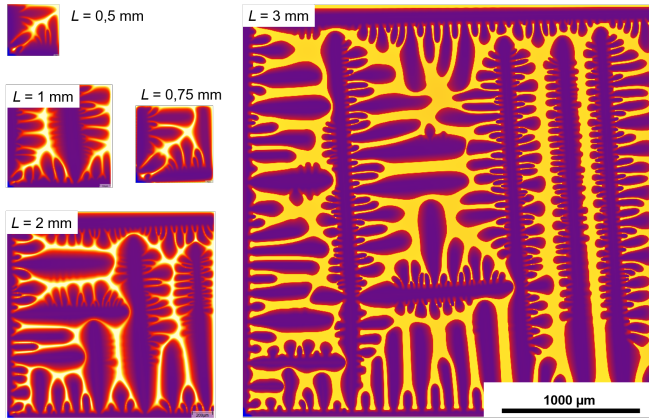


Abbildung 2.75: Vergleich der Ergebnisse der Phasenfeldsimulation für fünf initiierte halbe Korngrößen bei gleicher Wärmestromdichte

weniger als 0,001 % der im Schliff gezählten Dispersoide in der Schmelze kornfeinend.

Werden unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zu den Stählen 1.6740 und 1.3505 näher betrachtet, können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: Im Falle des ferritisch erstarrenden 1.6740 hat die Zugabe von Cer zur Erzeugung kornfeinender Dispersoide geführt, die den SDAA verringert und das endogene gefeint haben. Dies konnte durch eine Korrelation zwischen der Länge der Stängelkristallzone und der Anzahl der Dispersoide gezeigt werden (siehe Abbildung 2.57, S. 103).

Beim primär austenitisch erstarrenden Stahl 1.3505 konnte zudem eine Abhängigkeit des Anteils globularen Gefüges von der Oberflächenspannung festgestellt werden. Bei diesem Stahl konnte durch eine Verringerung der Oberflächenspannung die Benetzung und damit die kornfeinende Wirkung der Dispersoide verbessert werden. Die Wirkung der erzeugten Dispersoide kann bei diesem Stahl vernachlässigt werden, da eine Erhöhung des Cergehalts und damit eine Erhöhung der Zahl der cerhaltigen Dispersoide zu keiner Feinung des Gefüges geführt hat (vgl. Abbildung 2.50, S. 95).

3 Thermische Analyse von Stahl und

Bestimmung der Warmrissneigung

Die thermische Analyse (TA) ist die Aufzeichnung und Interpretation der Temperaturänderung eines sich abkühlenden oder erwärmenden Körpers [Ste15b]. Die Grundlage für diese ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik, der die Energieerhaltung in einem geschlossenen System beschreibt. Aus diesem resultiert die Annahme, dass sich alle im Werkstück ablaufenden Phasenumwandlungen durch eine Änderung der Temperatur zeigen.

Die TA von Werkstoffen hat eine lange Tradition und geht nachweislich bis ins Jahr 1887 auf Versuche von LE CHATELIER zurück [Le 87]. Aber auch heute noch ist sie essentieller Bestandteil bei der Untersuchung von Mehrstoffsystemen. Sie ermöglicht die einfache Untersuchung und Bestimmung zahlreicher Werkstoffeigenschaften und wird dazu auf verschiedene Art und Weise verwendet. Zur stärkeren Abgrenzung zu anderen Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung der Erstarrung und anschließende Abkühlung von Metallen und ihren Legierungen als TA bezeichnet. Eine solche TA wird heutzutage für verschiedene Legierungssysteme dazu eingesetzt, die chemische Zusammensetzung zu bestimmen oder das Maß der Kornfeinung und die Struktur des Gefüges vorhersagen zu können [DVH14]. Des Weiteren lassen sich quantitative Informationen zur Beschreibung der Erstarrung, wie der latenten Wärme oder der Phasenanteile, ermitteln und Korrelationen zu Gefügeparametern, wie dem sekundären Dendritenarmabstand, herstellen [DSO12, EWDe04].

Um die zugrundeliegenden Zusammenhänge zwischen Abkühlverhalten, Wärmeentwicklung und Werkstoffparametern besser erläutern zu können, sollen zunächst die relevanten thermophysikalischen Eigenschaften von Metallen näher dargestellt werden.

3.1 Grundlagen der thermischen Erstarrungsanalyse

Die Analyse von Abkühlungskurven erstarrender Metalle zur Kontrolle und Optimierung der Herstellung von Gusswerkstoffen begann bereits im Jahr 1931 durch Untersuchungen von ESSER und LAUTENBUSCH, die den Einfluss der Überhitzung auf die eutektische Unterkühlung bei grau erstarrendem Gusseisen aufgezeigt haben [Piw61]. Seitdem wurde die TA für Gusseisen stetig

automatisiert und optimiert, sodass sie heute zur industriellen Prozesskontrolle und -optimierung verwendet wird [Ste15b].

Zur korrekten Durchführung und Interpretation der thermischen Analyse ist eine Beschreibung der auftretenden Wärmeleitungsvorgänge notwendig. Die dafür notwendigen thermophysikalischen Grundlagen und die darauf aufbauende apparative Auslegung sollen in diesem Kapitel näher erläutert werden.

3.1.1 Thermophysikalische Eigenschaften von Metallen

Zur Beschreibung des Energietransports ist die Kenntnis der thermophysikalischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe erforderlich. Zu diesen allesamt temperaturabhängigen Eigenschaften zählen zum Beispiel die spezifische Wärmekapazität, die latente Wärme, die Wärmeleitfähigkeit und die Dichte. Zum Teil können diese Daten *ab initio* ermittelt werden, wobei für komplexe Multiphasensysteme, zum Beispiel eine erstarrende Schmelze, eine experimentelle Bestimmung zu bevorzugen ist. Aus diesem Grund beschäftigen sich zahlreiche Untersuchungen mit der Bestimmung temperaturabhängiger Materialparameter unterschiedlicher Werkstoffgruppen [Tou70, MMK96, WSP15].

Bei der Erstarrung von Legierungen ist weiterhin zu berücksichtigen, dass neben dem Energietransport auch Stofftransport durch Konvektion vorliegt. Dieser ist sowohl durch thermische, als auch durch chemische Konzentrationsgradienten bedingt (vgl. Kapitel 2.1.2, S. 11). Aufbauend auf den in Abschnitt 2.1.2.1 (S. 15) dargestellten Zustandsvariablen, sollen im folgenden die für den Energie- bzw. Wärmetransport relevanten Parameter dargestellt werden.

3.1.1.1 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität c_p/c_V beschreibt die Fähigkeit eines Stoffes Wärmeenergie ΔQ bezogen auf die Masse m in Abhängigkeit von der Temperaturänderung ΔT bei konstantem Druck p oder Volumen V zu speichern. Die Einheit der Wärmekapazität ist $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ und berechnet sich nach Gleichung (3.1) [Web05].

$$c_{p/V} = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (3.1)$$

3.1.1.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit k beschreibt die Leistung eines Materials, Energie über eine Wegstrecke l in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, dem Temperaturgradienten ΔT , zu transportieren und besitzt die Einheit $W/(m \cdot K)$. Aus der Definition ergibt sich für den Fall eindimensionaler mit dem Wärmestrom \dot{Q} Gleichung (3.2) [Web05].

$$\dot{Q} = k \frac{\Delta T}{l} \quad (3.2)$$

Die Wärmeleitfähigkeit wird in der Regel nicht direkt bestimmt, sondern errechnet aus der experimentell bestimmten Temperaturleitfähigkeit α .

3.1.1.3 Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit α beschreibt die Fähigkeit eines Werkstoffes auf Temperaturänderungen zu reagieren und besitzt die Einheit m^2/s . Dafür wird die Wärmeleitfähigkeit k , der Fähigkeit der Wärmespeicherung, dem Produkt aus Dichte ρ und Wärmekapazität c_p , gegenüber gestellt. Die Temperaturleitfähigkeit α beschreibt sich damit nach Gleichung (3.3) und ist Teil der FOURIER-Differentialgleichung (3.4), mit der sich das instationäre Temperaturfeld beschreibt [Web05].

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{q_s}{c_v} \quad (3.4)$$

Für die Berücksichtigung latenter Wärme, wie sie bei der Erstarrung oder Phasenumwandlung auftritt, ist ein Quellterm in Gleichung (3.4) eingefügt. Dieser setzt sich aus der generierten Energie pro Volumen q_s und der volumetrischen Wärmekapazität c_v zusammen.

Die Temperaturleitfähigkeit von Metallen kann auf verschiedenste Arten bestimmt werden. Ein geeignetes Verfahren ist zum Beispiel das Laserpulsverfahren, dass bei extrem hohen Aufheizraten auch für Untersuchungen im flüssigen Zustand verwendet werden kann [Tou70]. Im Allgemeinen stellt jedoch die Messung der Temperaturleitfähigkeit die Wissenschaft vor zahlreiche Schwierigkeiten. Insbesondere im Bereich der Erstarrung ist keine sinnvolle Messung mehr möglich, da erstarrungsbedingte Konzentrationsunterschiede und Diffusionsströme die Bestimmung unmöglich machen. Aus diesem Grund

wird die Temperaturleitfähigkeit in der Regel im Bereich zwischen Liquidus- und Solidustemperatur in Abhängigkeit vom Festphasenanteil extrapoliert.

3.1.2 Messmethoden der thermischen Erstarrungsanalyse

Bei der TA werden verschiedene Messmethoden verwendet, die in Abhängigkeit von den technischen Anforderungen und den zu bestimmenden Materialparametern Vor- und Nachteile aufweisen. Diese lassen sich anhand der Zahl der Temperaturmessstellen in Wärmestromrichtung einteilen.

3.1.2.1 Einfache Temperaturmessungen

Bei der einfachen Temperaturmessung wird ein Thermoelement im thermischen Zentrum eines Tiegels platziert, um die Temperatur der erstarrenden Schmelze in Abhängigkeit von der Zeit aufzuzeichnen. Größe, Form und Material des Tiegels haben dabei wesentlichen Einfluss auf den Temperaturverlauf und sollten, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleisten zu können, einer geringen Varianz unterliegen [Ste15b]. Neben den Eigenschaften des Tiegels ist auch die korrekte Durchführung für eine TA essentiell. So führt beispielsweise eine Erhöhung der eingefüllten Schmelzemenge oder eine Erhöhung der Gießtemperatur zu einer Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit, wodurch sich die Ausscheidungsichte und der Anteil von Phasen verändern und eine Fehlinterpretation möglich wird.

3.1.2.2 Temperaturdifferenzmessungen

Bei der differenziellen Temperaturmessung (DTA) wird eine zweite Temperaturmessstelle verwendet, die als Referenz dient, und geht auf Untersuchungen von ROBERTS-AUSTEN im Jahr 1899 zurück [RA99]. Diese Referenz kann sowohl real, als auch virtuell sein. Reale Messstellen können sowohl in derselben Probe, als auch in zwei unterschiedlichen Proben untergebracht werden. Die zweite Temperaturmessstelle ermöglicht die Ermittlung einer zeitabhängigen Temperaturdifferenz, wodurch sich zusätzliche Werkstoffparameter bestimmen lassen [Ste15b].

3.1.2.2.1 Virtuelle Referenz

Sollen aus der thermischen Analyse mit einem Thermoelement Rückschlüsse auf den Festphasenanteil geschlossen werden, so ist es zwingend nötig, dass eine

sogenannte Nullkurve (engl. zero curve (ZC)) bestimmt wird. Diese Nullkurve beschreibt die Abkühlung der Probe in Abwesenheit von latenter Wärme (vgl. Gleichung (3.3)). Eine Möglichkeit eine solche virtuelle Referenz zu erzeugen, ist die Annahme eines Newtonschen Abkühlungsverhaltens [Le 87]. Diese Vereinfachung ist gültig, wenn der thermische Gradient innerhalb der Probe nahezu Null ist. Das ist gültig für $Bi \leq 0,1$. Des Weiteren wird die Annahme getroffen, dass der Energietransport zwischen Gussstück und Form ausschließlich durch Konvektion erfolgt. Daraus ergibt sich:

$$\frac{dQ}{dt} - \nu \rho c_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_{TC} = h_{TC} A (T_{TC} - T_U) \quad (3.5)$$

Diese Gleichung kann nach der Temperaturänderung umgestellt werden. Beinhaltet die Gleichung den Quellterm der latenten Wärme ergibt sich die zeitliche Änderung der Temperatur am Thermoelement (TC), ohne den Quellterm ergibt sich die Nullkurve (ZC). Dabei gilt, dass der Wärmeübergangskoeffizient $h_{TC} = h_{ZC}$ ist.

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{TC} = - \frac{\frac{dQ}{dt} - h_{TC} A (T_{TC} - T_U)}{\nu \rho c_p} \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} = - \frac{h_{TC} A (T_{TC} - T_U)}{\nu \rho c_p} \quad (3.7)$$

Daraus ergibt sich für den Wärmestrom $\frac{dQ}{dt} = q$, bzw. für die Wärmemenge Q .

$$q = \nu \rho c_p \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{TC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] \quad (3.8)$$

$$Q = \nu \rho c_p \int_{Liq}^{Sol} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{TC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt \quad (3.9)$$

Unter der Annahme eines Newtonschen Abkühlungsverhaltens können die Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{dt}$ und der Wärmeübergangskoeffizient h vor oder nach der Erstarrung aus der Messung bestimmt werden, da oberhalb der Liquidustemperatur der Quellterm gleich Null ist. Der Festphasenanteil zum Zeitpunkt t lässt sich damit als Anteil des Integrals der Wärmemenge Q bis zum Zeitpunkt t des Gesamtintegrals bestimmen.

In der Literatur sind noch weitere zum Teil iterativ arbeitende Methoden zur Bestimmung einer Nullkurve beschrieben. Es gibt jedoch keinen einheitlichen Konsens, welches Verfahren am besten geeignet ist [Ste15b].

3.1.2.2.2 Externe Referenzmessung

Klassischerweise wird die DTA unter Verwendung eines bekannten zweiten Referenzkörpers durchgeführt, der gemeinsam mit der Probe in einem Ofen kontrolliert abgekühlt wird (differential scanning calorimetry - DSC). Schematisch ist dies in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Referenzkörper darf im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen aufweisen, damit dieser als Nullkurve fungieren kann.

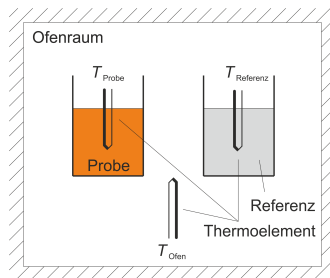


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der DSC

Durch den Vergleich der Abkühlkurve von Probe und Referenz kann durch Umstellung der Wärmebilanzgleichung die latente Wärme aufgrund von Phasenumwandlungen oder -ausscheidungen nach Gleichung (3.9) bestimmt werden. Zur technischen Prozesskontrolle ist dieses Verfahren jedoch aufgrund des aufwändigen Versuchsaufbaus und der langsamen Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht geeignet.

3.1.2.2.3 Interne Referenzmessung

BÄCKERUD et al. haben statt der Referenzprobe ein zweites Thermoelement am Rand derselben Probe platziert [BCT90]. In Abbildung 3.2 ist der schematische Aufbau mit zwei Thermoelementen in der Mitte und am Rand eines zylindrischen Tiegels dargestellt. Der dargestellte Tiegel ist konisch geformt, um nach der Erstarrung das Metall leicht entnehmen zu können. Als Boden und Deckel wird ein isolierender Feuerfeststein verwendet, um zu gewährleisten, dass die Abkühlung der Proben nur über die Tiegelwand erfolgt. Diese Methode vereinfacht den Aufbau, da die Abkühlung nicht mehr durch einen Ofen gesteuert werden muss. Durch die Analyse der Temperaturdifferenz lassen sich im Vergleich zur einfachen Temperaturmessung zusätzliche Ereignisse während der Erstarrung, wie die Keimbildung an der

Tiegelwand, der Dendritenkohärenzpunkt oder die Ausscheidung von Minoritätsphasen, bestimmen. Auch die Graphitabildung in GJV lässt sich besser bestimmen, indem die Tiegelwand mit einer Beschichtung versehen wird, die freies Magnesium abbündet. Dadurch wird der Abklingeffekt in dickwandigen Gussstücken nachgebildet. Industriell ist dieses Verfahren in den Tiegeln der Firma SINTERCAST angewendet [Sin18, Ste15b].

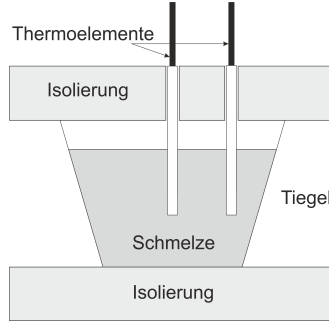


Abbildung 3.2: Aufbau einer thermischen Analyse mit zwei Thermoelementen in Anlehnung an [BCT90]

Durch die Verwendung einer zweiten Temperaturmessstelle in der Schmelze lässt sich die Temperaturleitfähigkeit des Werkstoffs ermitteln [FKBe97]. Mithilfe der Temperaturleitfähigkeit kann eine Nullkurve durch eine *Fourieranalyse* bestimmt werden. In dieser kann angenommen werden, dass der Wärmetransport nur durch Wärmeleitung statt findet. Nach FRAS et al. ergibt sich aus (3.4) und (3.3) [FKBe97]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{1}{c_p} \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T \right) \quad (3.11)$$

Unter Vernachlässigung der latenten Wärme kann dies für den Fall eindimensionaler Wärmeleitung nach Gleichung (3.12) ausgedrückt werden.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{d(\alpha dT)}{dx^2} \quad (3.12)$$

mit x , der charakteristischen Diffusionslänge. Für den Fall inkrementeller Zeitintervalle Δt und der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der

Temperaturleitfähigkeit kann die Differentialgleichung (3.12) weiter vereinfacht werden zu:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \alpha \frac{\Delta T^2}{\Delta x^2} \quad (3.13)$$

Unter der Annahme eines unendlich langen Zylinder kann die Gleichung wie folgt dargestellt werden, da die Wärmeleitung nur in radialer Richtung erfolgt:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \alpha \frac{T_2 - T_1}{r_2^2 - r_1^2} \quad (3.14)$$

Änderungen in der Temperaturleitfähigkeit können genutzt werden, um den Beginn sowie das Ende der Erstarrung zu bestimmen. Darüber hinaus können der Dendritenkohärenzpunkt und indirekt der Festphasenanteil bestimmt werden [DVH14].

3.1.2.3 Messungen mit drei Thermoelementen

Bei der Temperaturmessung mit drei Thermoelementen in der Schmelze wird zusätzlich zum Aufbau mit zwei Thermoelementen ein weiteres zwischen Tiegelrand und -zentrum platziert. Dadurch kann die Temperaturleitfähigkeit nach Gleichung (3.14) in zwei Abschnitten α_1 und α_2 , wie es in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist, bestimmt werden.

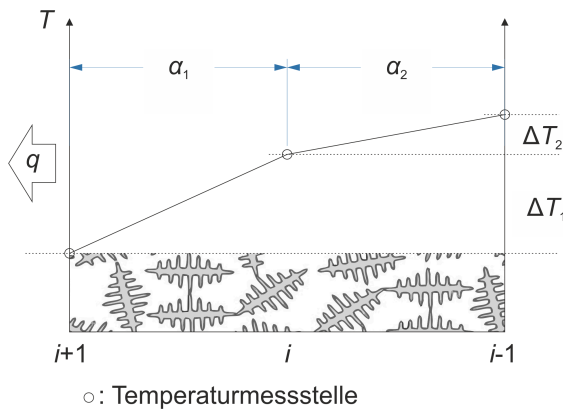


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der TA mit drei Thermoelementen

Dadurch kann ein Vergleich der gemessenen Temperaturleitfähigkeit in beiden Abschnitten erfolgen, was im Vergleich zur Messung mit zwei Thermoelementen eine bessere Bestimmung von Ereignissen bei der Erstarrung ermöglicht. Des Weiteren wird die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit an einem definierten Punkt, dem mittleren Thermoelement, und nicht zwischen zwei Thermoelementen ermöglicht. Dazu wird Gleichung (3.14) angepasst und es ergibt sich für die Änderung der Temperatur am Thermoelement an der Position i die Gleichung (3.15) [CZe07]. Wobei ein gleicher Abstand zwischen den Thermoelementen an den Positionen $i - 1$, i und $i + 1$ angenommen wird.

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \alpha \frac{T_{i-1} - 2 \cdot T_i + T_{i+1}}{\Delta x^2} \quad (3.15)$$

3.1.2.4 Kommerziell verwendete Tiegel

In der kommerziellen Anwendung der TA werden verschiedene Tiegel aus Stahl oder chemisch gebundenem Sand, die etwas kostengünstiger sind, verwendet (siehe Abbildung 3.4). Auf dem Markt sind in erster Linie zylindrische 3.4 a), als auch kubische 3.4 b)/c) oder kugelförmige, aber auch verschiedenste Sonderformen unterschiedlicher Größe verfügbar. Die Tiegel sind gebrauchsfertig mit geeigneten Thermoelementen und elektrischen Anschlussstellen versehen. Zusätzlich werden diese vom Hersteller noch mit verschiedenen Elementen, wie Tellur und teilweise Schwefel zur Gewährleistung einer metastabilen Erstarrung von Gusseisen oder Impf- und Kornfeinungsmitteln zur Gefügefeinung versehen.

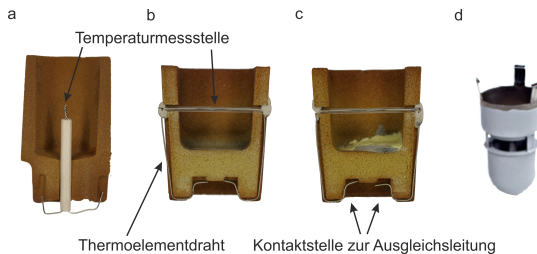


Abbildung 3.4: Sandtiegel von HERAEUS für a) Aluminium, b) Gusseisen (stabil), c) Gusseisen mit Te & S (metastabil) und Stahltiegel mit zwei TC von SINTERCAST für Gusseisen [Sin18]

Zur Temperaturmessung werden Thermoelementpaare verwendet, die aus je zwei Thermoelementdrähten unterschiedlicher Zusammensetzung (bspw.

Ni und NiCr) bestehen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Thermoelemente werden diese nach DIN EN 60584 eingeteilt. Die Kontaktstelle zwischen den Thermoelementen, die sowohl verdreht oder geschweißt sein kann, bildet die Temperaturmessstelle. Temperaturänderungen führen an dieser Stelle aufgrund des thermoelektrischen Effekts zur Erzeugung einer geringen Spannung, die bei bekannter Thermoelementpaarung in eine Temperatur umgerechnet werden kann [Ber14]. Die Temperaturmessstelle kann zur Messung von Schmelzen wie in 3.4 a) offen oder wie in 3.4 b) durch ein Quarzglasrohr isoliert sein. Die nach außen abgeführten Thermoelementdrähte übergeben die anliegende Spannung an eine Ausgleichsleitung. Diese Ausgleichsleitung kann aus dem gleichen Material wie der Thermoelementdraht oder einem anderen Material bestehen. Handelt es sich um ein anderes Material, bildet diese Stelle ebenfalls eine Thermoelementpaarung deren Temperatur berücksichtigt und idealerweise konstant gehalten werden muss. Aus diesem Grund wird diese auch als Kaltstelle bezeichnet [Mic01].

3.1.2.5 Kenngrößen aus der thermischen Analyse

Die bei der Erstarrung auftretenden Kennwerte, welche sich aus einer Temperaturkurve bestimmen lassen sind in Abbildung 3.5 für eine Legierung a) mit und b) ohne eutektischen Gefügeanteil dargestellt und nach der gängigen Literatur [Ste15b] und der BDG-Richtlinie P350 bezeichnet.

Die schwarze Kurve in a) zeigt schematisch den Temperaturverlauf einer untereutektisch erstarrenden Legierung mit einem Anteil an eutektisch erstarrender Restschmelze. Im zeitlichen Verlauf steigt die Temperatur am Thermoelement zunächst an bis die Gießtemperatur erreicht ist. Anschließend kühlt die Schmelze kontinuierlich ab, bis die Liquidustemperatur erreicht wird. Durch die Unterkühlung der Schmelze unter die Liquidustemperatur beginnt die Erstarrung (vgl. Kapitel 2.1.1, S. 4). Die durch die einsetzende Erstarrung frei werdende latente Wärme kann anschließend zu einem kurzen Anstieg der Temperaturkurve führen. Der anschließende Abfall der Temperatur ist geringer, da kontinuierlich Material erstarrt und dadurch latente Wärme frei wird. Beim Erreichen der eutektischen Temperatur kann analog zur Liquidustemperatur eine Unterkühlung der Schmelze auftreten. Die Abkühlkurve b) ohne Eutektikum verläuft analog, jedoch mit dem Unterschied, dass das Ende der Erstarrung durch einen Anstieg der Abkühlungsgeschwindigkeit geprägt ist. Das thermodynamische berechnete Erstarrungsende T_{sol} liegt dabei in der Regel über dem gemessenen Erstarrungsende.

die mechanischen Eigenschaften [KKFe06], diese besitzen jedoch alle eine geringe Genauigkeit.

3.1.2.5.1 Bestimmung von Liquidus- und Solidustemperatur

Die Bestimmung der Liquidus- und Solidustemperatur ist bei der TA essentiell. Die Bezeichnung erfolgt in dieser Arbeit wie folgt:

- $T_{\text{Liq,Sol}}$: Liquidus-/Solidustemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht
- $T_{\text{EB/EE}}$: (gemessene) Temperatur bei Erstarrungsbeginn/-ende; in der Regel im Ungleichgewicht
- $t_{\text{EB/EE}}$: zeitlicher/s Erstarrungsbeginn/-ende

Die Liquidustemperatur T_{Liq} wird nach der Keimbildungstheorie als die Temperatur beschrieben, bei der die Bildung eines ersten stabilen Keims theoretisch möglich ist. In der Realität muss jede Schmelze dafür unter die Liquidustemperatur T_{Liq} unterkühlen. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Abkühlungsgeschwindigkeit unter der Annahme newtonschen Verhaltens konstant, da alle entstehenden Cluster sich auch wieder auflösen. Schematisch ist dies in Abbildung 3.6 skizziert, um anhand dessen die aus der Literatur bekannten Stellen zur Bestimmung des Erstarrungsbeginns $t_{\text{EB/EE}}$ und der Temperatur bei Erstarrungsbeginn T_{EB} zu diskutieren. Die angegebene Temperaturdifferenz bezieht sich auf eine zweite Temperaturmessstelle am Tiegelrand, wie sie in Abbildung 3.2 (S. 129) eingezeichnet ist.

Sobald die Schmelze unterkühlt ist 6), kann ein erster wachstumsfähiger Keim entstehen 1). Diese Temperatur wird als Erstarrungsbeginn mit der Temperatur T_{EB} bezeichnet. Durch das stabile Keimwachstum verringert sich in Folge dessen die Abkühlungsgeschwindigkeit, was sich in einem Anstieg der ersten Ableitung zeigt. Wird noch ein weiteres Thermoelement am Rand des Tiegels verwendet (Temperaturverlauf nicht dargestellt), vergrößert sich die Temperaturdifferenz ab diesem Zeitpunkt. Die maximale Verzögerung in der Abkühlungsgeschwindigkeit 2) zeigt sich in einem Maximum der 2. Ableitung.

Weist die Abkühlkurve eine Rekaleszenz auf (linke Kurve), so ist Punkt 2) der erste Nulldurchgang in der 1. Ableitung. Danach nimmt die Abkühlungsgeschwindigkeit weiter bis zum Punkt 3) ab. Bis zu diesem Punkt nimmt die Entstehung von latenter Wärme kontinuierlich zu und erreicht ein Maximum. Punkt 3) kennzeichnet also den Zeitpunkt höchster Wachstumsgeschwindigkeit der Festphase.

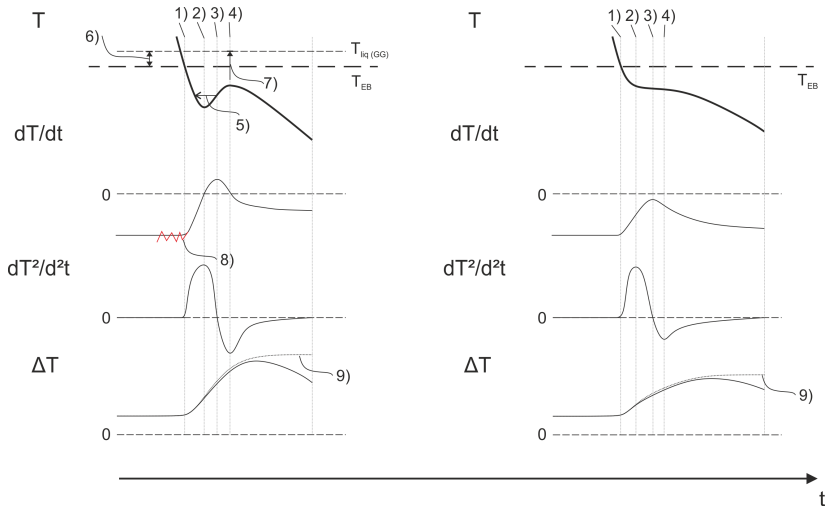


Abbildung 3.6: Zusammenhang zwischen Temperaturkurve, der 1. und 2. Ableitung, sowie der Differenz zu einer Referenzmessung während des Erstarrungsbeginns

Am Punkt 4) ist die Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit maximal, was sich in einem Minimum der 2. Ableitung zeigt. Die Höhe des Maximums in der Temperaturkurve ist nur durch die Liquidustemperatur $T_{\text{Liq(GG)}}$ begrenzt und kann theoretisch oberhalb von T_{EB} liegen.

Der Erstarrungsbeginn ist anhand einer Kurvendiskussion nicht eindeutig zu bestimmen. In der Literatur werden verschiedene der vorangegangenen Punkte als Erstarrungsbeginn definiert. Eine populäre Methode ist die Bestimmung der Erstarrungstemperatur im Maximum der 1. Ableitung [BDG09]. Der Erstarrungsbeginn kann in guter Näherung ermittelt werden, wenn die Temperaturkurve eine Rekaleszenz aufweist. Dafür wird der Startzeitpunkt der Erstarrung mit der Erstarrungstemperatur vor dem Beginn der Rekaleszenz bestimmt. Dies ist schematisch durch einen Pfeil in Abbildung 3.6 5 gekennzeichnet. Aus physikalischer Sicht beschreibt das Maximum in 1. Ableitung eigentlich die maximale Keimwachstumsrate und nicht den Erstarrungsbeginn kann. Zudem kann bei Kurven ohne Rekaleszenz (rechte Darstellung) der Startzeitpunkt der Erstarrung nicht korrekt ermittelt werden [ASLe12].

Eine weitere populäre Methode zur Bestimmung der Liquidustemperatur besteht darin, das letzte Minimum in der 1. Ableitung 8) vor dem Ma-

ximum 3) zu wählen. Dies ist in technischen Messungen möglich, da die Temperatur vor dem Erstarrungsbeginn in der Regel volatil ist (rote Linie) [DVH14, HLCe15, ZMWe17]. Die damit erzielten Ergebnisse wiesen eine hohe Genauigkeit auf, jedoch können Konvektionsströmungen und die Wärmekapazität des Messaufbaus dazu führen, dass die 1. Ableitung nicht konstant ist, sondern kontinuierlich bis zum Erstarrungsbeginn steigt.

Von STEFANESCU et al. wurde das Maximum der 2. Ableitung zur Bestimmung des Erstarrungs-/Ausscheidungsbeginns vorgeschlagen [Ste15b, ASLe12]. Mit dieser Methode sollte das Problem der falschen Bestimmung bei fehlender Rekaleszenz aus dem Maximum der 1. Ableitung eliminiert werden. Diese Methode weist aber zwei Probleme auf, zum einen gibt es keine physikalische Begründung für die Wahl dieses Punktes und zum anderen ist das Rauschen in der 2. Ableitung so groß, dass in technischen Messungen eine eindeutige Bestimmung des Maximums nur schwer möglich ist. In den von STEFANESCU et al. durchgeführten Untersuchungen konnte aber eine robuste Bestimmung der Liquidustemperatur erzielt werden.

Die Temperaturdifferenzkurve ΔT steigt kontinuierlich an, fällt jedoch ab einem unbestimmten Punkt wieder ab. Das ist der Fall, da der Wärmestrom q eine Funktion des Temperaturgradienten nach Gleichung (3.11) ist. Daraus folgt, dass je größer ΔT ist, desto größer ist auch der Wärmestrom. Aus diesem Grund bleibt der durch latente Wärme aufgebaute Temperaturgradient nicht erhalten (gepunktete Linie 3.6 9)), sondern fällt wieder ab, bis ein stationärer Zustand erreicht wird.

Insgesamt zeigt die Literatur kein eindeutiges Verfahren zur Bestimmung von T_{EB} auf. Für die Untersuchungen dieser Arbeit ist aus diesem Grund eine Prüfung der bekannten Verfahren und die Erarbeitung neuer Möglichkeiten zu prüfen.

Das gemessene Erstarrungsende T_{EE} ist in der Regel niedriger als die Solidustemperatur im Gleichgewicht. Zu erklären ist dies durch Seigerungen in der Flüssigphase (vgl. Kapitel 2.1.2.3, S. 20). Das Erstarrungsende zeichnet sich dadurch aus, dass keine latente Wärme mehr entsteht und die Abkühlungsgeschwindigkeit aufgrunddessen ansteigt. In der Literatur sind dafür verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die anhand von Abbildung 3.7 diskutiert werden sollen. In der BDG-Richtlinie P 350 ist als Erstarrungsende das letzte Minimum der 1. Ableitung 2) vorgeschlagen [BDG09]. Dies wird auch von einigen weiteren Autoren verwendet [ZYFe12, DVH14] und ist, wenn das Thermoelement exakt im thermischen Zentrum platziert ist eine korrekte Möglichkeit zur Bestimmung des Erstarrungsendes [Ste15b].

STEFANESCU et al. schlagen das letzte Minimum der 2. Ableitung (Abbildung 3.7 1)) als Ende der Erstarrung vor, in Analogie zu ihrem Vorschlag zur Bestimmung des Erstarrungsbeginns [Ste15b].

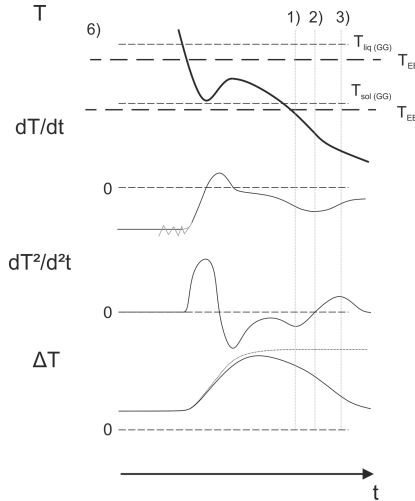


Abbildung 3.7: Zusammenhang zwischen Temperaturkurve, der 1. und 2. Ableitung, sowie der Differenz zu einer Referenzmessung während des Erstarrungsendes

Aus der Literatur kann keine der publizierten Methoden eindeutig zur Bestimmung des Erstarrungsendes festgelegt werden, da der instationäre Zustand in der Wärmeleitung zu einer Verschiebung der Punkte führen kann. Alle vorgeschlagenen Methoden sind jedoch eine gute Näherung und können im relativen Vergleich reproduzierbare Ergebnisse sicherstellen. Die Auswahl ist dabei in Abhängigkeit von der Probengeometrie und der Position der Thermolemente individuell auszuwählen.

3.1.2.5.2 Bestimmung des Festphasenanteils

Der temperaturabhängige Festphasenanteil kann nur bestimmt werden, wenn eine Referenz vorliegt (vgl. Kapitel 3.1.2.2, S. 126). Mithilfe der Referenz kann der Wärmestrom und damit die Menge latenter Wärme bestimmt werden. Unter der Annahme, dass der Festphasenanteil zur latenten Wärme proportional ist, kann dieser aus dem Flächenintegral bestimmt werden.

Bei Newtonschem Abkühlungsverhalten ergibt sich mit Gleichung (3.9) der Festphasenanteil nach Gleichung (3.16).

$$f_s(t) = \frac{Q(t)}{Q(t_{EE})} = \frac{\nu \rho c_p \int_{EB}^t \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{TC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt}{\nu \rho c_p \int_{EB}^{EE} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{TC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt} \quad (3.16)$$

Wird eine FOURIER-Analyse durchgeführt, lässt sich der Festphasenanteil mit Gleichung (3.11) nach Gleichung (3.17) berechnen.

$$f_s(t) = \frac{1}{L} \int_{t_s}^{t_e} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_t (t) dt \quad (3.17)$$

mit

$$L = \int_{t_s}^{t_e} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_t (t) dt \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial t} - Z_F \right) \quad (3.19)$$

3.1.2.6 Kornfeinungskriterium

Ein feines Gefüge entsteht, wenn sich viele Kristallisationskeime zur selben Zeit bilden. Dies lässt sich in der TA nicht an einer geringeren Unterkühlung ablesen [Tut12], da diese nur Informationen über den Zeitpunkt bzw. die Temperatur der Keimbildung enthält, jedoch nicht über die Anzahl der Keime. CIBULA (zitiert aus [DSO12]) und BÄCKERUD et al. haben aus diesem Grund die Liquidustemperatur T_L , die Temperatur bei Erstarrungsbeginn T_{EB} und die Temperatur für stabiles Keimwachstum $T_{l;up}$ (1. Minimum der 2. Ableitung) zueinander ins Verhältnis gesetzt [Cib49],[BCT90]. Der Effekt einer Kornfeinung auf die Abkühlkurve kann in drei Varianten eingeteilt werden:

1. Variante: $T_L > T_{l;up} > T_{EB}$

Die heterogene Keimbildung ist ineffizient. Eine Kornfeinung findet nicht statt.

2. Variante: $T_L > T_{EB} > T_{l;up}$

Die heterogene Keimbildung ist effizienter und eine Kornfeinung ist möglich.

3. Variante: $T_{EB} \geq T_L > T_{l;up}$

Die Kornfeinung ist sehr effizient.

In Abbildung 3.8 ist dieser Zusammenhang schematisch für alle drei Varianten dargestellt. Dabei repräsentiert die blaue Kurve die 1. Variante, die rote Kurve die 2. Variante und die schwarze Kurve die 3. Variante. Abweichend von den Angaben nach CIBULA wurde die 3. Variante wie folgt geändert: $T_{EB} = T_L > T_{l,up}$ [Cib49]. Dies wurde durchgeführt, da aus thermodynamischer Sicht keine Erstarrung oberhalb der Liquidustemperatur stattfinden kann. Daraus folgt, dass die Effektivität der Kornfeinung mit der Höhe der Rekaleszenz abnimmt.

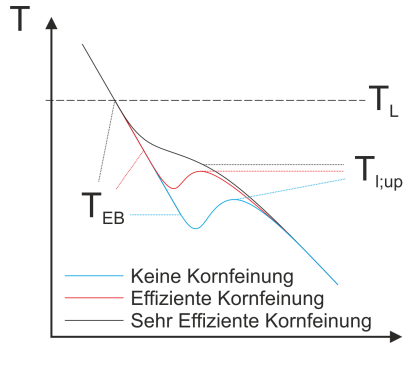


Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen der Abkühlungskurve und der Effektivität der Kornfeinung

3.1.2.7 Bestehende Techniken zur Bestimmung des Dendritenkohärenzpunktes

Der DCP ist, wie bereits beschrieben, der Punkt, an dem sich ein kohärentes Dendritennetzwerk ausbildet. Dieser Punkt kann laut Literatur durch die vier folgenden Methoden bestimmt werden:

1. Bei rheologischen Messungen wird ein Anstieg des Drehmoments gemessen [DA96].
2. Basierend auf der Messung mit einem Thermoelement wird das Minimum in der 2. Ableitung der Abkühlungskurve bestimmt oder die sogenannte Loop-Methode verwendet [DSO12].
3. Basierend auf der Messung mit zwei Thermoelementen wird die maximale Temperaturdifferenz bestimmt [MS09, BCT90].

4. Basierend auf der Messung mit drei Thermoelementen durch eine Änderung der Temperaturleitfähigkeit [CZe07].

Die mechanische Bestimmung mit Hilfe rheologischer Messungen beruht darauf, dass die dynamische Viskosität der erstarrenden Schmelze mit der Bildung eines kohärenten Dendritennetzwerks stark zunimmt. Das ist durch einen Anstieg der Scherkraft mit zwei ineinander liegenden, gegenläufig rotierenden Zylindern zu messen [DA96]. Diese Methode liefert als einzige direkten Zugang zu den rheologischen Eigenschaften einer erstarrenden Schmelze. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die durch die Messmethodik hervorgerufene Konvektion das Untersuchungsergebnis stark beeinflussen kann. So können beispielsweise Dendritenspitzen abgesichert oder Seigerungen verringert werden.

DJURDJEVIC et al. haben die Thermoanalyse mit einem Thermoelement in der Mitte eines Thermoanalysetiegels durchgeführt [DKSe01]. Der DCP, so von den Autoren proklamiert, ist dafür im Minimum der 2. Ableitung zu bestimmen. Belegt wurde dies durch den Vergleich mit rheologischen Messungen. Spätere Arbeiten zeigen jedoch, dass das Rauschen des Messsignals in der 2. Ableitung zu Problemen führen kann, weshalb eine Möglichkeit entwickelt wurde den DCP aus der 1. Ableitung zu bestimmen, in dem diese gegen die Temperatur aufgetragen wird [DSO12]. Auch diese Methode kann keine physikalische Begründung für die Bestimmung des DCP anhand der Temperaturkurve liefern. Die Übereinstimmung mit rheologischen Messungen liefert nur eine gute Korrelation, jedoch keinen Beweis. Auch in diesem Fall zeigen Abbildung 3.6 und 3.7, dass ohne einen DCP ein Minimum in der 2. Ableitung zu begründen ist.

Die Bestimmung des DCP mit der thermischen Analyse mit zwei Thermoelementen wurde an Al-Legierungen untersucht. Das Prinzip basiert auf der Tatsache, dass die Temperaturleitfähigkeit von festem Aluminium doppelt so hoch ist, wie die von flüssigem. Das führt laut BÄCKERUD et al. am DCP zu einem Maximum in der Temperaturdifferenz, da nach dem DCP die Temperaturleitfähigkeit höher ist [BCT90, BJS00]. Diese in der Literatur durchaus populäre Methode zur Bestimmung des Dendritenkohärenzpunktes, weist jedoch einen inhaltlichen Fehler auf. Die Entstehung von latenter Wärme bei der Erstarrung führt zwangsläufig zu einer Erhöhung der Temperaturdifferenz (vgl. Abbildung 3.6, S. 135). Eine höhere Temperaturdifferenz erhöht jedoch zwangsläufig die Wärmestromdichte, nach der Erstarrung verringert sich die Temperaturdifferenz dann wieder bis ein quasistationärer Zustand erreicht

ist [Web05]. Ein Maximum in der Temperaturdifferenz kann somit auch ohne einen DCP als Resultat latenter Wärme erklärt werden.

Die 4. Methode unter Verwendung der TA mit drei Thermoelementen wurde von CHAVEZ-ZAMARRIPA et al. entwickelt [CZe07]. Der DCP wird dabei an einer plötzlichen Änderung der Steigung der Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Vergleiche mit den anderen Thermoanalysemethoden zeigen eine gute Übereinstimmung [CZe07].

Die bisher dargelegten Methoden zur Bestimmung des DCP mittels der TA beziehen sich allesamt auf Aluminiumlegierungen, die als Besonderheit hohe Temperaturleitfähigkeiten in der Festphase und niedrige in der Schmelze aufweisen. Bei Stahl ist die Temperaturleitfähigkeit im Festen etwa 10% niedriger als im Flüssigen [Tou70]. Dennoch haben LEKAKH und RICHARDS Untersuchungen zur Bestimmung des DCP mit der TA an einem hochfesten Stahl (HY130) durchgeführt. Sie konnten dabei einen DCP in einem Minimum der 2. Ableitung bestimmen, was durch eine Simulation verifiziert wurde. Die Veröffentlichung weist jedoch einige Fehler auf. So ist die in Abbildung 3.9 a) dargestellte beispielhafte Temperaturkurve unvollständig [LR11]. Das erste Minimum in der 1. Ableitung (T'_{ex}) als Liquidustemperatur ist zwar dargestellt, das Erstarrungsende als letztes Minimum jedoch nicht. Der Verlauf des Festphasenanteil in c) stimmt nicht mit der Temperaturkurve überein, da der Festphasenanteil bei Erstarrungsbeginn in Abbildung 3.9 a) ($t = 20$ s) bereits bei 0,1 liegt. Die Temperatur bei Erstarrungsende wurde unter Berücksichtigung des Stands der Technik zudem nicht korrekt bestimmt. Diese sollte nach Abbildung 3.9 b) etwa bei 500 s liegen in c) ist dies jedoch bei 400 s. Schlussendlich ist das Messrauschen so groß, dass der DCP (Pfeile in 3.9 c)), bestimmt aus der 2. Ableitung (T''_{ex}), nicht eindeutig ist [LR11].

Zusammenfassend ergibt sich aus der Literatur zur Bestimmung des DCP, dass die Methoden zur Bestimmung mittels thermischer Analyse durchaus in Frage zu stellen sind. Es ist eine gute Korrelation zwischen Bestimmungen des DCP in rheologischen Messungen und TA vorhanden, es kann jedoch kein physikalischer Nachweis geliefert werden. Zudem ist kein Messaufbau bekannt, in dem beide Werte in einer Messung bestimmt werden. Eine Publikation mit robusten Ergebnissen zur Bestimmung des DCP mittels TA für Stahl ist nicht vorhanden.

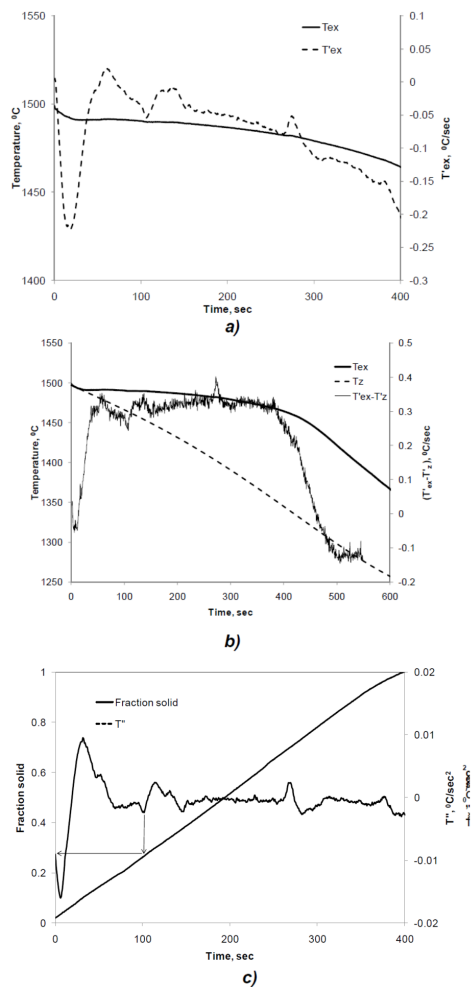


Abbildung 3.9: Temperaturkurve eines erstarrenden HY130 Stahl in einer vorgeheizten Keramikform; entnommen aus [LR11]

3.2 Warmrissneigung von Stahl

Im folgenden Kapitel sollen die Grundlagen der Warmrissentstehung und bekannte Methoden zur Bestimmung der Warmrissneigung vorgestellt werden.

3.2.1 Grundlagen der Warmrissentstehung

Einer der häufigsten Gussfehler im Stahlguss ist neben Porosität der sogenannte Warm- oder Heißriss. Kennzeichen der Warmrisse ist, dass diese während der Erstarrung in der Regel nahe der Solidustemperatur entstehen [Küp65]. Sie unterscheiden sich damit von den Kaltrissen, die sich erst nach der vollständigen Erstarrung des Gussstücks bilden.

Ursache für die Entstehung von Warmrissen ist, dass die Volumenkontraktion des Gussteils während der Erstarrung zu Spannungen führt, die die Bruchspannung des teilerstarrten Werkstoffs überschreiten. Dieser teilerstarrte Bereich, in dem feste und flüssige Phase parallel vorliegen, wird als Mushy-Zone bezeichnet. Gleichzeitig muss die Dehnungsrate einen kritischen Wert überschreiten, ab dem die Volumenkontraktion nicht mehr durch Nachspeisung und Duktilität kompensiert werden kann [RDG99].

Die Warmrissneigung zu beschreiben ist das Ziel zahlreicher Arbeiten in der Literatur [OT82, RDG99, DGG02, MB05]. Eine anschauliche Beschreibung liefern RAPPAZ et al., die das sogenannte RDG-Modell entwickelt haben [RDG99]. Dieses beruht auf der Annahme, dass Warmrisse die Folge fehlender Speisung sind. In Abbildung 3.10 ist das Modell schematisch für Stängelkristalle skizziert. Es ist eine von links aus wachsende dendritische Erstarrungsfront zu erkennen, deren sekundäre Dendritenspitzen sich bei ausreichend hohen Festphasenanteilen berühren. Bilden die Dendriten ein kohärentes Netzwerk, dann kann der Flüssigkeitsstrom die Volumenkontraktion nicht mehr ausreichend kompensieren. Der Druck in diesen Bereichen ist niedriger als in den Bereichen, in denen noch Speisung möglich ist, da der ferrostatische Druck aus Gussstück und eventuellen Speisern nicht mehr auf diesen Bereichen anliegt. Der abfallende Druck und die weiter steigenden Zugspannungen sorgen dafür, dass entweder Gasporositäten aufgrund der verringerten Löslichkeit in der Schmelze entstehen oder der Flüssigkeitsfilm der Belastung nicht mehr stand hält und Warmrisse entstehen [RDG99, DGG02].

Öffnet sich Restschmelzefilm durch Spannungen, bevor die Dendriten ein kohärentes Netzwerk ausbilden, dann kann die Schmelze diese Bereiche „heilen“. Diese Bereiche zeigen sich im erstarrten Gefüge durch negative Seigerungen,

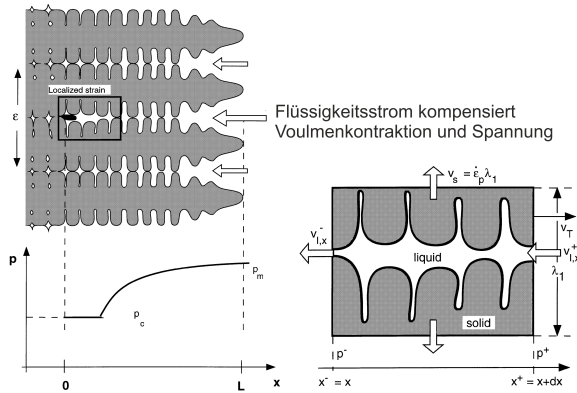


Abbildung 3.10: Schematisches Modell zur Bildung von Warmrissen in der Stängelkristallzone als Ergebnis lokaler Zugspannungen, die durch ein kohärentes Dendritennetzwerk übertragen werden können [RDG99]

die bei geeigneten Ätzmitteln sichtbar werden [RDG99]. Weitere Modelle sind zum Beispiel das PSD-Modell (porosity due to solid deformation) [MB05], das „damage based model“ [LMHe09] oder der Ansatz des „critical strain“ [MB05].

Die Komplexität der Vorgänge während der Erstarrung, die erst in ihrer Wechselwirkung zu Warmrissen führen, machen die Beschreibung und Erklärung dieser besonders schwierig. Einfachere Ansätze basieren auf der Größe des Erstarrungsintervalls [PF66]. Je größer dabei das Erstarrungsintervall ist, desto höher ist die Warmrissneigung [RDG99].

Wie bereits in Kapitel 2.1.2.3 beschrieben führt die Verwendung des Modells nach SCHEIL dazu, dass in der Berechnung des Erstarrungsintervalls immer die eutektische Zusammensetzung erreicht wird. Weiter entwickelte Modelle berücksichtigen aus diesem Grund die Rückdiffusion im Festen [CD81]. CLYNE und DAVIS haben aus diesem Grund ein Modell entwickelt, welches den Zeitpunkt beschreibt indem die erstarrende Schmelze am stärksten dazu neigt Warmrisse zu bilden. Dafür wurde das Zeitintervall t_R , in dem Nachspeisung noch möglich ist, und das Zeitintervall t_V , in dem keine Nachspeisung mehr möglich ist, ins Verhältnis gesetzt und als sogenannter Cracking Susceptibility Coefficient (CSC) bezeichnet (Gleichung (3.20)). Der CSC lässt sich durch Messungen in der TA und durch Simulationen bestimmen:

$$CSC = \frac{t_V}{t_R} = \frac{t_{f_s=0,99} - t_{f_s=0,9}}{t_{f_s=0,9} - t_{f_s=0,4}} \quad (3.20)$$

Dieser Zusammenhang ist nach [PBKe12] in Abbildung 3.11 dargestellt. In der schematischen Darstellung ist zu sehen, dass der Flüssigphasenanteil kontinuierlich abnimmt. Bei höheren Festphasenanteilen nimmt die Geschwindigkeit der Erstarrung ab. Dieser Verlauf ist typisch für erstarrende Legierungen, die aufgrund von Seigerungen deutlich unterhalb der Liquidustemperatur vollständig erstarren. Je länger dabei der Zeitraum ist, in dem geringe Anteile von Schmelze stabil sind, desto höher ist die Warmrissneigung nach dem *CSC* in Gleichung (3.20). Der *CSC* nach CLYNE und DAVIS nimmt dafür an,

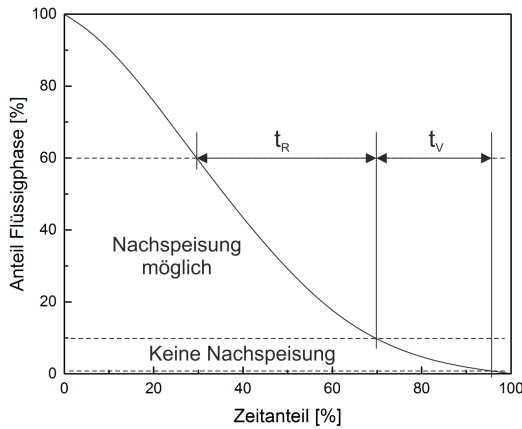


Abbildung 3.11: Bestimmung des *CSC*; nach [PBKe12]

dass Spannungen, die im Zeitraum zwischen 40 und 90 % Festphasenanteil entstehen, abgebaut werden können, wenn ausreichend Zeit zur Verfügung steht. Im Zeitraum ab einem Festphasenanteil von 90 % werden Spannungen nicht mehr abgebaut, sondern es entstehen Risse. Die Bestimmung des Festphasenanteils in der TA ist jedoch schwierig, da Erstarrungsbeginn und -ende korrekt bestimmt werden müssen und abhängig von der verwendeten Nullkurvenbestimmung sind. Um den Fehler aus der Fehleraddition nach der Methode von CLYNE und DAVIS zu reduzieren, wird in einem ersten Schritt vorgeschlagen die Gleichung (3.20) mit dem Zeitpunkt des Erstarrungsbeginn t_{Liq} zu Gleichung (3.21) umzuformen.

$$CSC_{Liq} = \frac{t_{Vneu}}{t_R} = \frac{t_{f_s=0,99} - t_{f_s=0,9}}{t_{f_s=0,9} - t_{Liq}} \quad (3.21)$$

Des Weiteren nehmen die Autoren an, dass die Speisung, unabhängig von der vorliegenden Zusammensetzung, bei einem Festphasenanteil von 90 % zum Erliegen kommt [CD81]. Untersuchungen zum DCP, der das Ende der Speisung markiert, zeigen jedoch, dass dieser abhängig vom Legierungssystem und der Kornfeinung ist. Aus diesem Grund wird in einem zweiten Schritt vorgeschlagen den Zeitpunkt ab dem keine Nachspeisung mehr möglich ist ($t_{0,9}$) durch den DCP zu ersetzen. Damit ergibt sich der neue CSC_{DCP} nach Gleichung (3.22).

$$CSC_{DCP} = \frac{t_{VDCP}}{t_{RDCP}} = \frac{t_{f_s=0,99} - t_{f_s=DCP}}{t_{f_s=DCP} - t_{Liq}} \quad (3.22)$$

Der Zusammenhang ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Erweiterung des bekannten CSC nach CLYNE und DAVIS zum CSC_{DCP} hat bei der Bestimmung aus der TA verschiedene Vorteile. Die Verwendung des DCP ermöglicht die Berücksichtigung des individuellen Erstarrungsverhaltens einer Legierung. Zudem kann vollständig auf die Bestimmung einer Nullkurve verzichtet werden, da die relevanten Zeitpunkte direkt aus der Temperaturkurve bestimmt werden. Zudem treten keine Fehler durch die Wahl der Methode zur Nullkurvenbestimmung auf, da diese entfallen kann (vgl. Kapitel 3.1, S. 123).

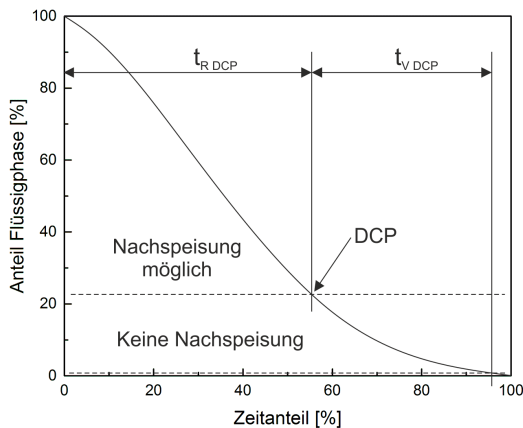


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung zum CSC unter Verwendung des DCP

3.2.2 Methoden zur experimentellen Bestimmung der Warmrissneigung

Neben den theoretischen Ansätzen zur Bestimmung der Warmrissneigung wurden verschiedene experimentelle Aufbauten entwickelt, um die Warmrissneigung von Werkstoffen zu bestimmen. Dabei ist zwischen direkten Methoden, die Warmrisse durch eine geeignete konstruktive Gestaltung erzeugen [Küp65] und indirekten Verfahren, die Werkstoffkennwerte wie die Scherkraft, während der Erstarrung bestimmen, zu unterscheiden [Wan18, BJC89].

Für Leichtmetalllegierungen haben sich Modelle nach dem sogenannten „dog bone“-Design bewährt. Ein nach diesem Design konstruiertes Modell ist die Sternkokille [BPMS14], dargestellt in Abbildung 3.13. Die in jedem Arm während der Erstarrung auftretende Zugspannung ist dabei proportional zur Länge. Je nach Warmrissneigung zeigen sich Risse an den Armen, die *ex situ* bewertet und quantifiziert werden [Zak16].



Abbildung 3.13: Sternkokille zur Messung der Warmrissneigung mit rissfreiem Gussstück [Zak16]

Eine weitere Möglichkeit die Warmrissneigung zu bestimmen, ist das Ringmodell. Dafür wird die Schmelze zu einem leicht konischen Zylinders vergossen. Der Formstoff im Kern des Zylinders besteht aus einem inkompressiblen Werkstoff, wodurch proportional zum Durchmesser der Probe Zugspannungen entstehen. Diese führen zu Warmrisen ausgehend vom größten Durchmesser des Zylinders, die anschließend entsprechend ihrer Länge quantifiziert werden [BPMS14].

SABÉ hat eine Rissprobe entwickelt, bei der sternförmig angeordnete Arme in der Nabe des Gussstücks Warmrisse erzeugen. Diese können nach der Anfertigung eines metallographischen Schliff ausgewertet werden. Aufgrund

des nötigen Präparationsaufwandes ist dieses Verfahren jedoch besonders aufwändig [RS62b].

Für Stahl wurde ein ähnliches Modell von GUESSIER und CASTRO verwendet (zitiert aus [Küp65]). Jedoch ist das Vergießen von flüssigem Stahl in Stahkokillen mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden. Die hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten erschweren zudem eine Übertragung der Ergebnisse auf den Stahlformguss [Küp65].

BELLET et al. haben eine wassergekühlte Stahkokille entwickelt. Bei dieser wird der Volumenkontraktion des Werkstoff durch eingegossene und fixierte Bolzen entgegengewirkt [BCBe09]. Dieses Prinzip wurde auch von MONROE und BECKERMANN im Sandguss genutzt [MB05]. Von ihnen wurde das von BRIGGS erfundene T-Modell weiterentwickelt [Bri57]. Abbildung 3.14 ist der schematische Aufbau des Modells mit zwei fixierten Armen und einem freien „Bein“, von dem aus die Schmelze in die Form läuft, zu sehen. Der Warmriss entsteht dabei zwischen den beiden Fixierungen und verläuft axial zum Bein.

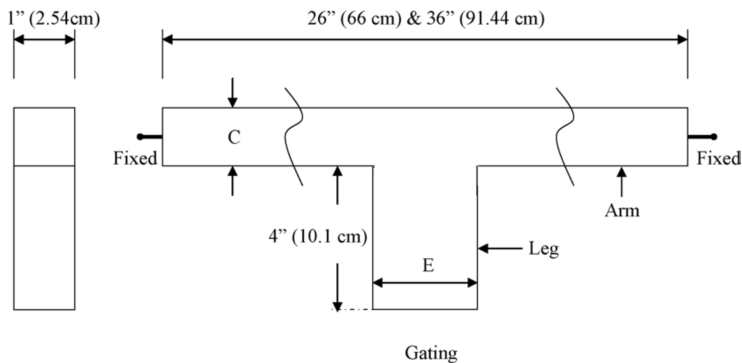


Abbildung 3.14: Warmrissbalken nach MONROE und BECKERMANN [MB05]

Von LI und einigen weiteren Autoren wurde in den letzten Jahren instrumentierte Kokillen für die Analyse des Warmrissverhaltens im Leichtmetallguss vorgeschlagen [Li10, EKSe04, CK06, ZHHe09]. Dafür wird das Modell des „dog bone“ durch eine Messung der Längenänderung und der Kraft erweitert. Dadurch kann die Rissentstehung im Gussstück, die sich in einem Kraftabfall zeigt, *in situ* nachvollzogen werden und so Temperatur und Festphasenanteil zum Zeitpunkt der Rissentstehung ermittelt werden.

3.3 Versuchsaufbau und -durchführung

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewendeten Untersuchungsmethoden zur thermischen Analyse von Stahl und die Bestimmung der Warmrissneigung dargestellt.

3.3.1 Thermische Analyse mit drei Thermoelementen

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte. Im ersten Teil soll auf Basis der Literatur die für die thermische Erstarrungsanalyse notwendige Messtechnik und die Dimensionierung des experimentellen Versuchsaufbaus dargelegt und begründet werden. Im zweiten Teil erfolgt die Darstellung des methodischen Vorgehens bei der Verarbeitung der aufgezeichneten Temperaturkurven. Der dritte Teil legt die Zusammensetzung und Eigenschaften der ausgewählten Stähle sowie das experimentelle Vorgehen dar.

3.3.1.1 Verwendete Messtechnik und Dimensionierung der thermischen Analyse

Um eine systematische Analyse des thermischen Erstarrungsverhaltens zu ermöglichen wurde die Probengeometrie so gewählt, dass eine einfache mathematische Beschreibung möglich wird. Der einfachste mögliche Fall ist die gerichtete, eindimensionale Erstarrung, welche zum Beispiel für die Züchtung von Einkristallen technische Relevanz besitzt. Jedoch lässt sich hiermit nur eingeschränkt das Verhalten innerhalb eines realen Gussstückes wiedergeben, welches sich wie in Kapitel 2.1.3 darstellt. Für Gussproben ist ein zylindrischer Probenkörper besonders geeignet. Dieser kann durch Isolation an der Ober- und Unterseite als unendlich ausgedehnter Zylinder mit ausschließlich radialem Wärmestrom betrachtet werden kann. Die Erstarrung lässt sich einfach mathematisch beschreiben und bildet die Bedingungen in realen Gussstücken gut ab.

Die Untersuchungen von LEKAKH und DJURDJEVIC haben gezeigt, dass eine Messung des DCP an zylindrischen Proben nur dann möglich ist, wenn die BIOT-Zahl kleiner als 0,1 ist [LR11, DKBe99]. Dies ist Voraussetzung für eine Nullkurvenbestimmung mit der NEWTON-Analyse [EWDe04].

Aus der BIOT-Zahl nach Gleichung (3.23) wurde der Durchmesser des zylindrischen Tiegels aus der charakteristischen Weglänge $l_0 = r_0$ berechnet [Web05, S. 87].

$$Bi = 0,1 = \frac{h \cdot l_0}{k_{\text{Stahl}}} = \frac{h \cdot r_0}{30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})} \quad (3.23)$$

$$r_0 = 0,015 \text{ m} \quad (3.24)$$

Für die Wärmeleitfähigkeit k_{Stahl} des flüssigen Stahls wurden $30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ angenommen. Dieser Wert entspricht dem für reines Eisen bei $1536 \text{ }^\circ\text{C}$ [Tou70]. Der Wärmeübergangskoeffizient h wurde aus dem radialen h_{rad} und dem konvektiven h_{konv} Anteil berechnet. h_{rad} wurde mit einem Emissionsgrad ε von 0,6 für einen Stahl mit Verzunderung bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Gleichung (3.25) zu $163 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ bestimmt.

$$h_{\text{rad}} = \varepsilon \cdot \sigma_B \cdot (T_O + T_U) \cdot (T_O^2 + T_U^2) = 163 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (3.25)$$

mit

σ_B Stefan-Boltzmann-Konstante $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$

T_O Oberflächentemperatur des Tiegels $1300 \text{ }^\circ\text{C}$

T_U Umgebungstemperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$

h_{konv} wurde unter der Annahme freier Konvektion bestimmt. Dafür wurde zunächst die dimensionslose RAYLEIGH-Zahl Ra_x an der Stelle $x = 0,0275 \text{ m}$, der halben Höhe des Zylinders/Tiegels, nach Gleichung (3.26) berechnet.

$$Ra_x = Gr_x \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta \cdot (T_O - T_U) \cdot x^3}{\nu \cdot \alpha} = 5,18 \cdot 10^5 \quad (3.26)$$

mit

Gr_x GRASSHOF-Zahl auf der Höhe x

Pr PRANDTL-Zahl

$\beta = \frac{1}{T}$ volumenbezogener Ausdehnungskoeffizient für ideale Gase

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{18,5 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2}{1,16 \text{ kg}/\text{m}^3}$$

Damit konnte die mittlere NUSSELT-Zahl \overline{Nu} mit dem Koeffizienten $C = 0,59$ und dem Exponenten $n = \frac{1}{4}$ für laminare, freie Konvektion nach Gleichung (3.27) berechnet werden [Web05, S. 165].

$$\overline{Nu} = C \cdot Ra^n = 0,59 \cdot (5,18 \cdot 10^5)^{\frac{1}{4}} = 15,8 \quad (3.27)$$

Mit der NUSSELT-Zahl, der Wärmeleitfähigkeit der Luft mit $0,026 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ und der charakteristischen Länge l_0 , die der Tiegelhöhe $h = 0,055 \text{ m}$ entspricht, wurde dann der mittlere konvektive Wärmeübergangskoeffizient nach Gleichung (3.28) zu $7,5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ bestimmt.

$$\bar{h}_{\text{konv}} = \frac{k_{\text{Luft}} \cdot \overline{Nu}}{l_0} = \frac{0,026 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \cdot 15,8}{0,055 \text{ m}} = 7,5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}) \quad (3.28)$$

Der maximale Tiegeldurchmesser beträgt somit nach Gleichung (3.23) 3,5 cm. Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass der Tiegelradius etwa 0,25 bis 0,75 cm größer sein muss, um geeignete Messergebnisse zu bekommen. Ansonsten ist die Wärmekapazität des Tiegels im Vergleich zum Volumen der Schmelze zu groß, was zu einer zu schnellen Abkühlung direkt nach dem Abguss geführt hat. Entsprechend des Ergebnisses aus Gleichung (3.23) wurde das äußerste Thermoelement aber bei $r = 0,015 \text{ m}$ platziert.

Die aus der Berechnung resultierende Zeichnung des für die TA verwendeten Tiegels, gefertigt aus niedriglegiertem Kokillenstahl, ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Der leicht konisch geformte Tiegel wird oben und unten durch 1,5 cm starke silikatische Isolierplatten (Firma: FOSECO) verschlossen. Für die Temperaturmessung wurden drei Bohrungen ausgehend von der Spiegelachse im Abstand von 7,5 mm im Tiegel platziert. In diesen Bohrungen wurden eigens angefertigte Thermoelemente des Typs B (PtRh6-PtRh30) mit einem Schenkeldurchmesser von 0,35 mm platziert. Die nach außen abgeführten Thermoelementschenkel wurden mit Quarzglaskapillaren (Außendurchmesser 0,85-0,90 mm; Innendurchmesser 0,50 mm) elektrisch isoliert und im Abstand von 5-7 mm von der Schweißperle durch ein weiteres Quarzglasrohr mechanisch gestützt (Außendurchmesser $1,50 \pm 0,10 \text{ mm}$; Innendurchmesser $1,00 \pm 0,05 \text{ mm}$).

Die Thermoelemente wurden außerhalb der Wärmeeinflusszone ($T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$) auf eine Kupfer-Kupfer-Ausgleichsleitung geklemmt. Diese war wiederum an einen digitalen Messwertaufnehmer (Graphtec GL APS 800) angeschlossen. Die Temperatur wurde an allen drei Thermoelementen mit einer Frequenz von 10 Hz aufgezeichnet und die Kaltstellentemperatur durch ein Pt100-Thermoelement intern kompensiert. Die Bezeichnung der Thermoelemente erfolgt im Folgenden von der Mitte aus mit 0,0 mm, 7,5 mm und mit 15,0 mm.

Ein Messaufbau mit von oben eingeführten Mantelthermoelementen, wie er häufig für Aluminiumlegierungen verwendet wird [ZT14], hat sich im Rahmen von Voruntersuchungen als ungünstig erwiesen. Zum einen besitzen

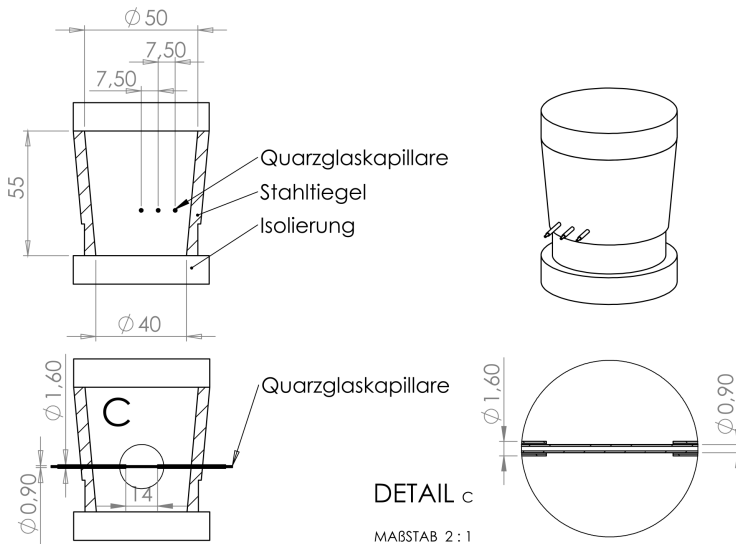


Abbildung 3.15: Zeichnung des Tiegels für die thermische Analyse

Mantelthermoelemente eine geringere Ansprechzeit aufgrund der größeren Wärmekapazität und der isolierenden Wirkung des Mantels und zum anderen ist die exakte Positionierung schwierig.

3.3.1.2 Messwertaufbereitung

Die mit dem dargestellten Messaufbau aufgenommenen Daten wurden anschließend mit der Software ORIGIN (Version 2016) aufbereitet. Dies erfolgte nach dem in Abbildung 3.16 dargestellten Schema.

Zunächst wurden die aufgezeichneten Daten horizontal verschoben, sodass die maximal gemessene Temperatur $t = 0$ entspricht. Von diesen Temperaturkurven wurde dann die Differenz gebildet. Sowohl von den Temperaturkurven als auch von den Differenzkurven, wurden anschließend die 1. und 2. Ableitungen gebildet. Dafür wurden die Daten zunächst nach der Methode von SAVITZKY-GOLAY mit einem Polynom 2. Grades geglättet [SG64]. Die Methode von SAVITZKY-GOLAY nutzt ein Polynom, um die Glättung eines jeden Punktes zu bestimmen. Im Gegensatz zu anderen Glättungsfiltern werden dadurch Anteile von hohen Frequenzen nicht einfach abgeschnitten, sondern in die Berechnung mit einbezogen. Dadurch können Extremwertstellen besser

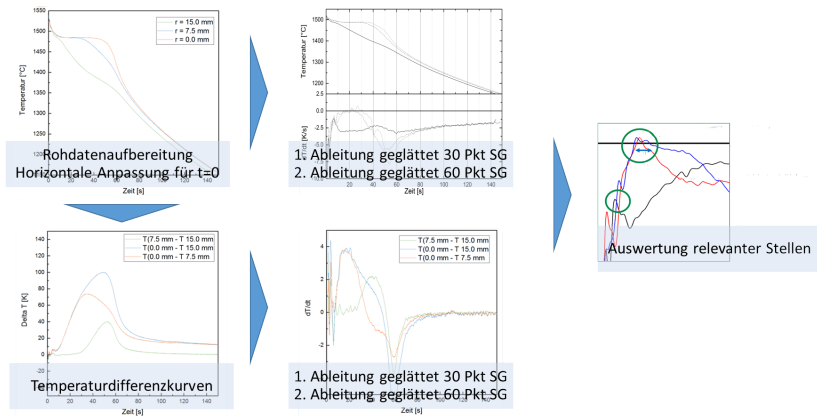


Abbildung 3.16: Darstellung des schematischen Vorgehens bei der Aufbereitung der Messwerte aus der thermischen Analyse

erhalten bleiben. Für die thermische Analyse ist diese Methode am besten geeignet [Ste15b]. Für die 1. Ableitung wurde die Temperaturkurve über 30 und für die 2. Ableitung über 60 Punkte geglättet. Anhand dieser Kurven erfolgte die Auswertung relevanter Stellen.

3.3.1.3 Untersuchte Stähle und experimentelles Vorgehen

Der Messaufbau für die thermische Analyse wurde mit den Stählen in Tabelle 3.1 getestet. Dazu wurden jeweils drei Proben aus der selben Schmelze entnommen, abgegossen und mit dem dargestellten Schema analysiert.

Die Stähle weisen aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen individuelle Abkühlkurven auf. Diese resultieren aus Phasenausscheidungen und den unterschiedlichen Anteilen an primärem Austenit und Ferrit. Anhand dieser Untersuchungen soll geprüft werden, inwieweit Liquidus- und Solidustemperatur in Übereinstimmung mit thermodynamisch berechneten Werten übereinstimmen.

Anhand der Stähle 1.6740, 1.6741, 1.6760 und 1.3505, die bis auf den Kohlenstoffgehalt eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen, erfolgt eine Analyse zur Bestimmung des Festphasenanteils und des Dendritenkohärenzpunkts. Der 1.6740 und der 1.3505 wurden für diese Untersuchung zusätzlich noch drei weitere Male mit der TA geprüft, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Diese beiden Stähle wurden ausgewählt, da sie einmal primär ferritisch und einmal austenitisch erstarren.

Tabelle 3.1: Mit der thermischen Analyse geprüfte Stähle

Stahl	Bezeichnung	Normenbezug
1.6740	32NiCrMo6-4-4	DIN 17205
1.6741	38NiCrMo8-4-4	DIN 17205
1.6760	22NiCrMo5-6	SEW 520; DIN EN 10340
1.4837	GX40CrNiSi25-12	DIN 10295
1.7382	G19CrMo9-1	
1.2602	GX165CrMoV12-1	DIN 17350(alt); EN ISO 4957
1.2379	X153CrVMo12	DIN 17350(alt); EN ISO 4957
1.4469	GX2CrNiMoN26-7-4	EN 10213-4; EN 10283
1.3505	100Cr6	DIN EN ISO 683-17
1.4517	GX2CrNiMoCuN25-6-3-3	EN 10213-4; EN 10283
CB2	GX13CrMoCoVNbNB9-2-1	

3.3.2 Experimentelle Bestimmung der Warmrissneigung

Im folgenden Kapitel wird die Dimensionierung des verwendeten Versuchsaufbaus, sowie das Vorgehen bei der experimentellen Durchführung zur Bestimmung der Warmrissneigung von Stahl beschrieben.

3.3.2.1 Dimensionierung des Versuchsaufbaus

Für die Versuche wurde das von BRIGGS entwickelte und von MONROE und BECKERMANN verwendete Modell mit einem T-förmigen Warmrissbalken weiterentwickelt [Bri57, MB05]. In Abbildung 3.17 sind der Aufbau skizziert und photographische Ausschnittsaufnahmen dargestellt. Der Zeichnung ist zu entnehmen, dass der Warmrissbalken an zwei Enden am Formkasten fixiert ist. Dies wird durch gestrahlte M12 Gewindestangen mit aufgedrehten Schraubenmuttern realisiert, die während der Formfüllung mit eingegossen werden (siehe 3.17 1)). Während die eine Gewindestange durch einen Schweißpunkt am Formkasten fixiert wird, ist auf der anderen Seite eine Kraftmessdose angeschlossen (siehe Abbildung 3.17 2). Diese ist durch eine Wasserdurchflusskühlung thermisch vom Versuchsaufbau abgekoppelt. Die Kraftmessdose

erlaubt es, den Kraftverlauf und etwaige Änderungen während der Erstarrung aufzunehmen.

Im Zentrum des Warmrissbalkens ist ein breiter Mittelsteg. Dieser Mittelsteg stellt das thermische Zentrum der Form dar und ist Ort der Warmrissentstehung. Der Riss geht dabei von der Gussstückoberfläche gegenüber des Anschnitts aus.

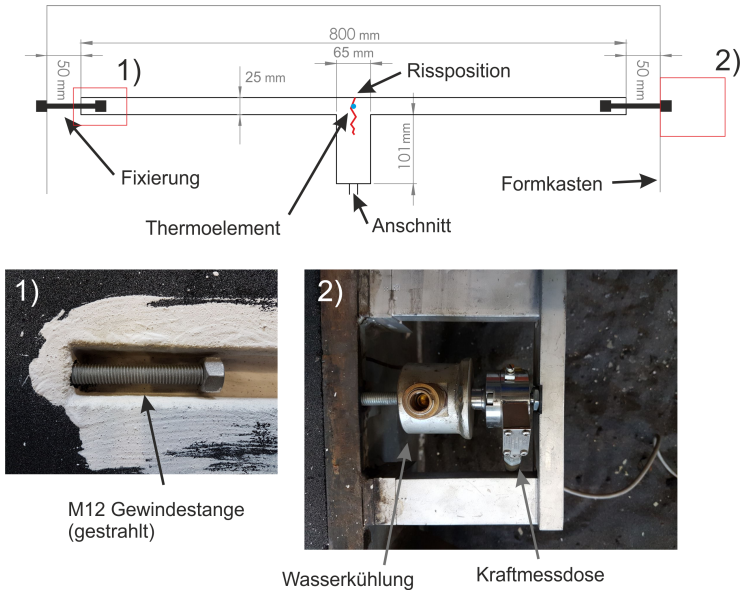


Abbildung 3.17: Dimension des Warmrissbalkens mit Aufbau zur Kraftmessung

Um die aufgenommene Kraftkurve in Bezug zum Erstarrungsverlauf betrachten zu können, wurde im Zentrum der Rissentstehung ein Mantelthermoelement (Durchmesser 1 mm; Typ B) in einem Quarzglasrohr platziert. Dadurch ist im Vergleich zu den Untersuchungen von BRIGGS und MONROE nicht nur eine Analyse des Risses *ex situ* sondern eine Betrachtung der Rissentstehung *in situ* möglich [Bri57, MB05].

Um zu gewährleisten, dass der Aufbau eine maximale Warmrissneigung und eine Spannungskonzentration in einem Punkt aufweist, wurde die Breite des Mittelstegs durch simulative Variation optimiert. Dazu wurden Formfüll- und Erstarrungssimulationen mit der Software MAGMASOFT durchgeführt

und die maximale Warmrissneigung, berechnet auf Basis des PSD-Modells [MB05], bestimmt.

In Abbildung 3.18 ist die Warmrissneigung für einen Mittelsteg mit 25 mm (links) und einen mit 65 mm Breite (rechts) dargestellt. Es ist zu erkennen, wie sich die Warmrissneigung im Mittelsteg des Warmrissbalkens konzentriert. Dabei ist die Warmrissneigung bei der rechten Version deutlich höher.

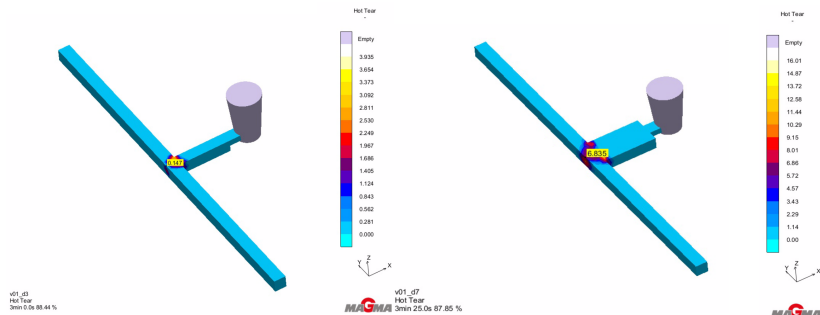


Abbildung 3.18: Simulation der Warmrissneigung in MAGMASOFT; links: 25 mm breiter Mittelsteg; rechts: 65 mm breiter Mittelsteg

Das Ergebnis der Auswertung ist in Abhängigkeit von der Breite des Mittelstegs in Abbildung 3.18 aufgetragen worden. Es ist zu entnehmen, dass die Warmrissneigung bis zu einer Stegbreite von 65 mm ansteigt und dort ein Maximum aufweist. Diese Breite wurde für die Versuche verwendet.

Die Breite der fixierten Arme mit einem Querschnitt von $25 \times 25 \text{ mm}^2$ wurde nicht variiert, da von MONROE bereits ein Optimum ermittelt wurde [MB05].

Der Formkasten wurde für die Versuche mit zwei gegenüberliegenden Warmrissbalken und kombinierten Gieß- und Anschnittsystem ausgestattet. Dadurch konnten mit einem Abguss zwei Proben mit identischer Zusammensetzung hergestellt werden. Der Anschnitt wurde durch einen Bogen so konstruiert, dass keine Spannungen zwischen dem Gieß- und Anschnittsystem und dem Warmrissbalken aufgebaut werden können, die zu einer Beeinflussung des Messaufbaus führen könnten.

3.3.2.2 Untersuchte Stähle

Für die Versuche wurden die Stähle in Tabelle 3.2 in einem kernlosen Mittelfrequenzinduktionsofen mit einer installierten Wirkleistung von maximal

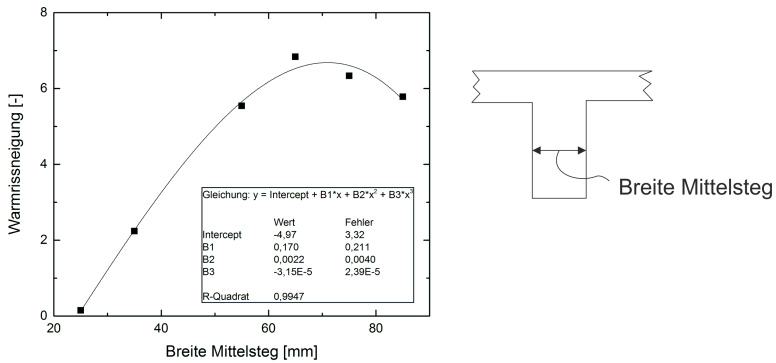


Abbildung 3.19: Bestimmung der optimalen Dimension des Mittelstegs in MAGMASOFT

125 kW erschmolzen. Die Stähle unterscheiden sich insbesondere im Kohlenstoffgehalt und dem Anteil primär erstarrenden Ferrits, der mit THERMOCALC berechnet wurde und in der letzte Spalte dargestellt ist. Als Ofenzustellung wurde eine neutrale, spinellbildende Feuerfestmasse nach Tabelle 2.5 verwendet. Während der gesamten Versuchszeit wurde die Schmelze durch Argon vor der Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff geschützt und die Badoberfläche schlackefrei gehalten.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Stähle für die Warmrissbestimmung bestimmt mit dem Spektrometer

Bezeichnung	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	Al	primärer Ferrit
Einheit	Gew. %								%
1.6760	0.21	0.398	1.08	0.90	0.568	1.04	-	0.040	47
1.6740	0.31	0.436	0.53	1.02	0.433	1.58	-	0.040	20
1.6741	0.35	0.330	0.64	0.88	0.415	1.93	0.099	0.038	0
1.3505	0.98	0.220	0.01	1.55	0.030	0.09	-	0.040	0

Als Einsatzmaterialien wurden niedrig legierter Stahl und verschiedene Legierungsmittel verwendet. Nach einer Aufschmelzzeit von etwa zwei Stunden wurde die Zusammensetzung mit Hilfe eines Spektrometers kontrolliert und bei Bedarf korrigiert. Anschließend wurde die Schmelze auf 200 °C über die berechnete Liquidustemperatur erhitzt und in eine vorgeheizte Pfanne gegos-

sen. Während des Abstichs wurde die Schmelze mit Aluminium desoxidiert (Zielgehalt 0,04 Gew.% Al). Anschließend wurde die Schmelze in die Form abgegossen.

Um die Stahlschmelze frei von Schlacke vergießen zu können wurde der Tümpel mit einer Trennwand aus Feuerfestmaterial ausgestattet, dargestellt in Abbildung 3.20. Durch die geringere Dichte der Schlacke bleibt diese rechts von der Trennwand und kann auch durch Vortex-Strömungen nicht in die Form gesogen werden.

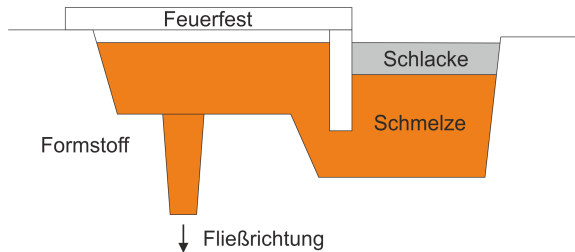


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Tümpels mit Trennwand

Nach dem Abguss wurden die fixierten Arme des Warmrissbalkens abgetrennt und die Oberseite des Mittelstegs plangefräst. Anschließend wurden Digitalaufnahmen angefertigt und die Länge sowie die Fläche des zentralen Risses mithilfe der Bildauswertesoftware PIXELFERBER ermittelt.

3.4 Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den Messungen der thermischen Analyse dargelegt und interpretiert werden. Dazu wird zunächst eine Erstarrungssimulation für den konstruierten Messaufbau durchgeführt und an experimentelle Ergebnisse angeglichen. Anschließend werden anhand der Simulation signifikante Punkte während der Erstarrung diskutiert. Die aus der Simulation resultierenden Erkenntnisse werden dann mit realen Kurven verglichen, um an experimentell gemessenen Temperaturkurven die Bestimmung von Liquidus- und Solidustemperatur sowie des Erstarrungsbeginns und -endes zu diskutieren. Abschließend erfolgt ein Vergleich mit thermodynamisch berechneten Daten.

3.4.1 Erstarrungssimulation

Um Änderungen in den Temperaturkurven besser bewerten zu können, wurde zunächst eine Erstarrungssimulation für den gewählten Messaufbau durchgeführt. Als Gusswerkstoff wurde in der Simulation der Stahl 1.6740 angenommen, der bereits in Kapitel 2 verwendet wurde. Die thermophysikalischen Daten des Werkstoffs wurden aus der Literatur entnommen (u.a. [Tou70]) sowie mithilfe von THERMOCALC (TCFE8) bestimmt und sind im Anhang dieser Arbeit dargestellt.

In einem ersten Teilschritt wurde aus der Simulation der Temperaturverlauf an den Positionen der Thermoelemente bestimmt (vgl. Kapitel 3.3.2.1, S. 154) und mit experimentellen Ergebnissen des gleichen Werkstoffs verglichen. Durch Anpassung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Guss- und Tiegelwerkstoff wurde die simulierte Abkühlung iterativ an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Eine gute Übereinstimmung wurde für einen Wärmeübergangskoeffizienten von $2100 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ gefunden. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Tiegel und Umgebung wurde entsprechend den Berechnungen in Kapitel 3.3.1.1 gewählt. Ein beispielhafter Vergleich der simulierten und gemessenen Zeit-Temperaturverläufe ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass die experimentell gemessenen und die simulierten Zeit-Temperaturverläufe an allen Thermoelementpositionen gut übereinstimmen. So werden nach 120 s in der Messung die gleichen Werte gemessen wie in der Simulation. Der berechnete Wärmeübergangskoeffizient von Tiegel zu Umgebung kann damit als korrekt angenommen werden. Während der Erstarrung treten leichte Abweichungen zwischen der Messung

und der Simulation auf. So nimmt die Temperatur in den Messungen an den Thermoelementen etwas früher ab als in der Simulation.

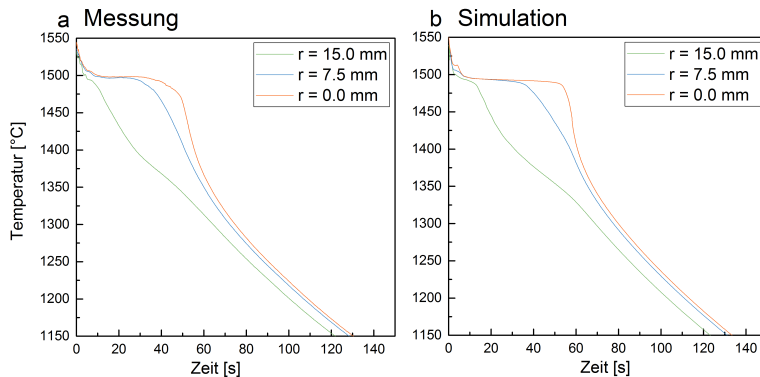


Abbildung 3.21: Vergleich der simulativen und experimentellen Abkühlkurven

In der Simulation wurde die Konvektion der Schmelze berücksichtigt. Wird diese vernachlässigt, treten vor und zu Beginn der Erstarrung sehr große Abweichungen zwischen Messung und Simulation auf. Die Konvektion leistet damit einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zum Wärmetransport in der TA. Das bedeutet für die Interpretation der Temperaturkurven, dass die gemessene Temperaturleitfähigkeit im flüssigen Stahl aufgrund von Konvektion höher ist.

In der verwendeten makroskaligen Erstarrungssimulation ist der Festphasenanteil ausschließlich eine Funktion der Temperatur (vgl. Abbildung 5.14, S. 227). Dadurch sind Erstarrungsbeginn und -ende in der Temperaturkurve anhand der vorgegebenen Liquidus- und Solidustemperatur eindeutig zu identifizieren. In Abbildung 3.22 ist der simulierte Temperaturverlauf an den drei Thermoelementen sowie die Temperaturdifferenzen dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass alle Temperaturkurven zunächst stark abfallen, bis die Liquidustemperatur erreicht ist. Mit dem Beginn der Erstarrung und der Entstehung latenter Wärme, welche in der Wärmekapazität berücksichtigt ist (siehe Abbildung 5.15, S. 228), verlangsamt sich die Abkühlung der Schmelze im Tiegel. Dies zeigt sich in der Temperaturkurve durch eine Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit oberhalb der Liquidustemperatur. Durch die kontinuierliche Wärmeabfuhr kühlt der Stahl fortschreitend ab und erstarrt vollständig bis zur Solidustemperatur. Dadurch, dass keine latente Wärme

mehr entsteht, nähern sich die Temperaturkurven an, bis nach etwa 80 s ein quasi-stationärer Zustand erreicht ist. In den Temperaturdifferenzkurven führt mit Beginn der Erstarrung die latente Wärme dazu, dass die Temperaturdifferenz zwischen den Thermoelementen ansteigt.

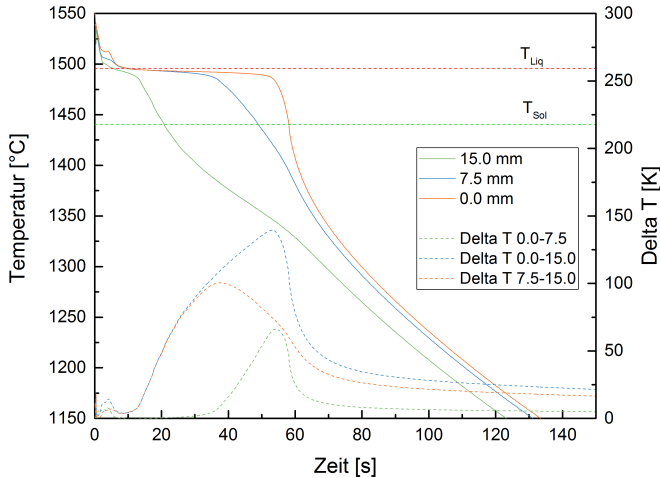


Abbildung 3.22: Temperaturverläufe und die Temperaturdifferenzen aus der Simulation

In Abbildung 3.23 sind die 1. und 2. Ableitung der Temperaturkurven dargestellt. Zudem ist durch rote Linien der Erstarrungsbeginn und durch grüne das Erstarrungsende gekennzeichnet. Es wird deutlich, dass der Erstarrungsbeginn nicht eindeutig aus der 1. und 2. Ableitung bestimmt werden kann. So kann in der 1. Ableitung kein letztes Minimum bestimmt werden, da die Konvektion sich kontinuierlich verändert und dadurch auch der Wärmetransport. Bei der TA von Aluminium tritt dieses Problem nicht auf [Ste15a, DKSe01], da die Temperaturleitfähigkeit von Aluminium etwa sieben Mal höher ist als von Stahl [Tou70]. Das Erstarrungsende stimmt am Thermoelement an der Position 0,0 mm gut mit dem letzten Minimum in der 1. Ableitung und einem Nulldurchgang in der 2. Ableitung überein. An den Thermoelementen 7,5 mm und 15,0 mm ist keine eindeutige Bestimmung möglich.

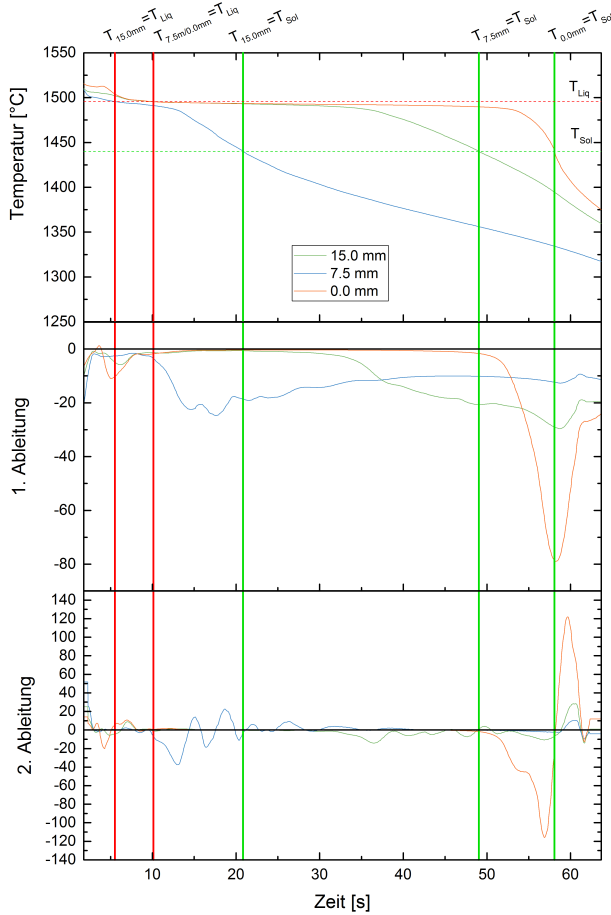


Abbildung 3.23: Simulierte Temperaturverläufe an den Thermoelementen, sowie deren 1. und 2. Ableitung

In Abbildung 3.24 sind die 1. und 2. Ableitung der Temperaturdifferenzkurven aus der Simulation aufgetragen. Analog zu Abbildung 3.23 sind Erstarrungsbeginn und -ende gekennzeichnet. Der Erstarrungsbeginn an Position 15,0 mm stimmt mit Minima in der 1. Ableitung der grünen und blauen Kurve überein. Da die grüne Kurve keinen Bezug zur Position 15,0 mm hat, hat dieses Minimum keine Ursache in der Erstarrung. Das Erstarrungsende

an Thermoelement 7,5 mm stimmt mit einem Maximum in der 1. Ableitung der grünen Kurve überein. Das kann dadurch erklärt werden, dass nach dem Erstarrungsende weniger Wärme aus dem Zentrum nach außen fließt, wodurch der Wärmestrom abnimmt. Das Erstarrungsende an Position 0,0 mm zeigt sich ebenso wie in den Temperaturkurven in einem ausgeprägten Minimum der 1. Ableitung. Das Erstarrungsende an Position 15,0 mm zeigt sich daran, dass die grüne und die blaue Kurve nicht mehr den gleichen Verlauf haben. Zu Beginn tritt in den Temperaturdifferenzkurven ein Maximum auf. Dies kann dem Erstarrungsbeginn an der Tiegelwand zugeordnet werden.

Insgesamt haben die Simulationen gezeigt, dass der Erstarrungsbeginn nicht eindeutig aus den Temperatur-Zeitverläufen zu bestimmen ist. Das Erstarrungsende hingegen ist eindeutig aus der 1. Ableitung der Temperatur- und der Temperaturdifferenzkurve am Thermoelement an Position 0,0 mm abzulesen. Es ist zu berücksichtigen, dass die Simulation auf Basis temperaturabhängiger Festphasenverläufe beruht. Kinetische Effekte, Unterkühlung und Seigerung, wie sie bei realen Erstarrungsvorgängen vorkommen, wurden nicht berücksichtigt.

3.4.2 Bestimmung der Liquidustemperatur und des Erstarrungsbeginns

Der Erstarrungsbeginn t_{EB} und die zugehörige Temperatur T_{EB} wurden aus der Temperaturkurve unter Zuhilfenahme der Temperaturdifferenzkurven bestimmt. In Abbildung 3.25 ist exemplarisch der Temperaturverlauf an den drei Messstellen für den Stahl 1.6740 sowie deren erste Ableitung zu Beginn der Erstarrung dargestellt. Unter Berücksichtigung der in 3.1.2.5 vorgestellten Literatur wurde der Erstarrungsbeginn für die Positionen 7,5 und 15,0 mm am letzten Minimum der 1. Ableitung bestimmt, gekennzeichnet durch rote Kreise (vgl. Abbildung 3.6 8), S. 135). Ein solches Minimum konnte zwar in allen durchgeführten Messungen bestimmt werden, die Bestimmung ist aufgrund der geringen Ausprägung jedoch erschwert und unpräzise.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein Ansatz entwickelt, den Erstarrungsbeginn aus den Temperaturdifferenzkurven abzuleiten. Das ist möglich, da latente Wärme die zwischen den Thermoelementen entsteht zwangsläufig zu einer Änderung der Temperaturdifferenz führt.

In Abbildung 3.26 sind die Temperaturdifferenzen zwischen den Thermoelementen, sowie die 1. Ableitung dieser dargestellt. Die Temperaturdifferenzen von Position 0,0 mm und 7,5 mm zum Thermoelement an Position 15,0 mm

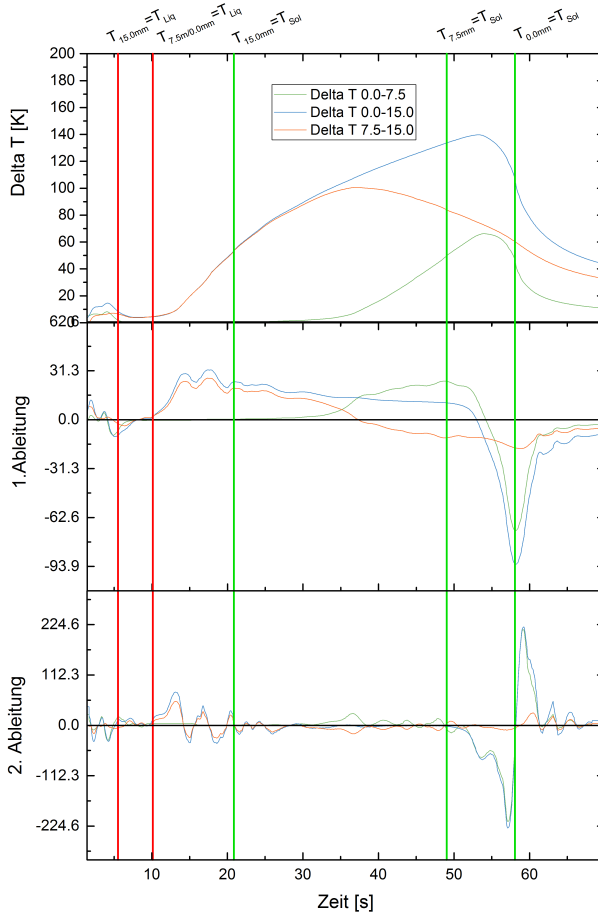


Abbildung 3.24: Temperaturdifferenz der in Abbildung 3.23 dargestellten simulierten Temperaturverläufe, sowie deren 1. und 2. Ableitung

sind aufgrund der Strömungen bis Sekunde 4 noch volatil. Zwischen Sekunde 4 und 7,5 zeigen die Kurven ein leichtes Maximum, an das sich ein Minimum anschließt. Dieses konnte in allen Messungen bestimmt werden und wird dadurch hervorgerufen, dass am Thermoelement an Position 15,0 mm die Erstarrung beginnt. Die latente Wärme reduziert die Abkühlung der Schmelze, wodurch

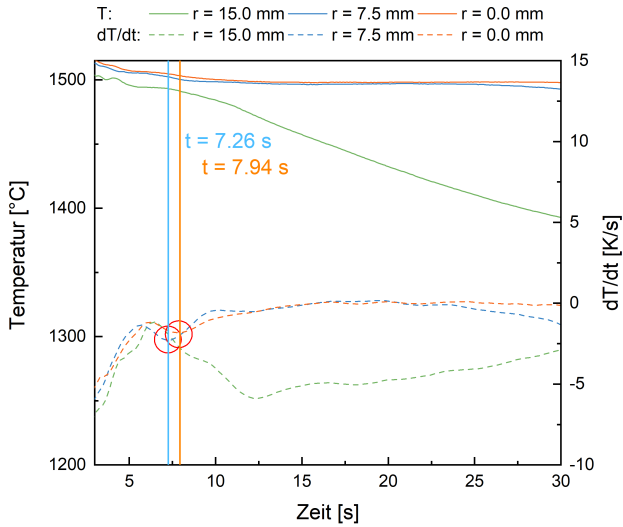


Abbildung 3.25: Bestimmung des Erstarrungsbeginns aus der ersten Ableitung der experimentellen Temperaturkurven für die Positionen 0,0 mm und 7,5 mm; bestimmt am Stahl 1.6760

sich die Temperaturen annähern. Der Zeitpunkt, ab dem dies der Fall ist, ist das letzte Minimum in der 1. Ableitung, bevor die Temperaturdifferenzkurven auseinander laufen. Der Erstarrungsbeginn für Position 15,0 mm ist durch eine grüne Linie und das Minimum der 1. Ableitung durch ein rotes Oval bei Sekunde 6,70 in Abbildung 3.26 gekennzeichnet. Analog ist dieses Minimum für das Thermoelement an Position 7,5 mm durch eine blaue Linie dargestellt.

Systematische, messtechnisch bedingte Oberschwingungen, die an allen Thermoelementen zu einer starken Volatilität der experimentellen Messwerte geführt haben, werden durch die Differenzbildung automatisch herausgekürzt. Die Bestimmung des Erstarrungsbeginns wurde dadurch deutlich verbessert.

Der experimentell ermittelten Temperatur bei Erstarrungsbeginn T_{EB} wurde in Abbildung 3.27 die thermodynamisch berechnete Liquidustemperatur T_{LiQ} gegenübergestellt. Nach der beschriebenen Methode konnte T_{EB} im Vergleich zu der nach THERMOCALC berechneten Liquidustemperatur T_{LiQ} mit einer relativen Abweichung von $0,69 \pm 0,08$ % bestimmt werden. Der Abbildung 3.27 ist zu entnehmen, dass T_{EB} systematisch niedriger ist als

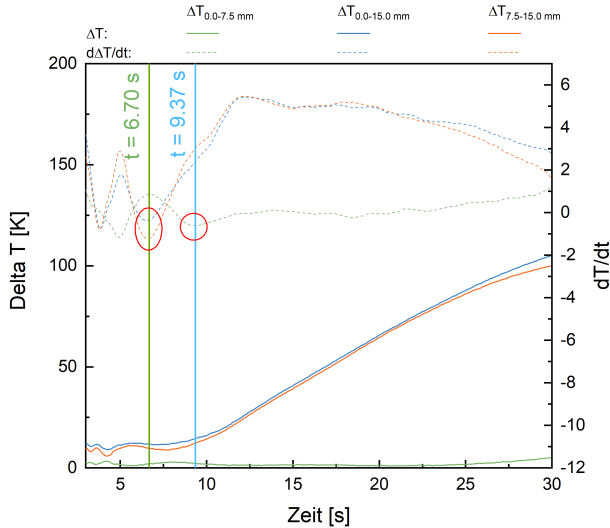


Abbildung 3.26: Bestimmung des Erstarrungsbeginns der ersten Ableitung der experimentellen Temperaturdifferenzkurven für die Positionen 7,5 mm und 15,0 mm; bestimmt am Stahl 1.6760

die mit THERMOCALC berechnete Liquidustemperatur. Das kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

1. Bei der thermodynamischen Berechnung der Liquidustemperatur können nicht alle tatsächlich vorliegenden Elemente berücksichtigt werden, wodurch die thermodynamisch berechnete Liquidustemperatur im Allgemeinen höher ausfällt.
2. Für die Keimbildung ist eine Unterkühlung der Schmelze nötig, so dass die Differenz der Unterkühlung entspricht.

Die Messtoleranz der verwendeten Thermoelemente reicht nicht aus, um die Abweichung zu erklären. Diese liegt bei den gemessenen Temperaturen bei etwa ± 3 K. Aus diesem Grund wurde die Liquidustemperatur zusätzlich nach SCHÜRMANN, Gleichung (3.29), berechnet [SDN97] und gegen die gemessenen Temperaturen aufgetragen.

$$T_{\text{Liq,Fe}} = A - Bx_{\text{C}} - Cx_{\text{C}}^2 - Dx_{\text{C}}^3 \quad (3.29)$$

Die Konstanten A , B , C und D sind in Abhängigkeit von der Primärphase im Anhang in Tabelle 5.5 (S. 231) aufgeführt. x_C ist ein fiktiver, äquivalenter Kohlenstoffgehalt, der den Einfluss der Legierungselemente berücksichtigt. Dieser wird berechnet mit den Gleichungen (3.30) und (3.31) mit den Konstanten im Anhang in Tabelle 5.6 (S. 231) [SDN97].

$$x_C = \sum_{i=1}^{i=n} x_C^i \quad (3.30)$$

$$x_C^i = x_i + ax_i + bx_i^2 \quad (3.31)$$

Dieser auf Basis experimenteller Untersuchungen entwickelte Ansatz zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit T_{EB} für alle untersuchten Stähle. Die Abweichungen von der Idealen betragen $0,06 \pm 0,06$ %. Daraus wird geschlussfolgert, dass eine hinreichend genaue Bestimmung der Liquidustemperatur mit dem Messaufbau unabhängig von der Stahlzusammensetzung möglich ist.

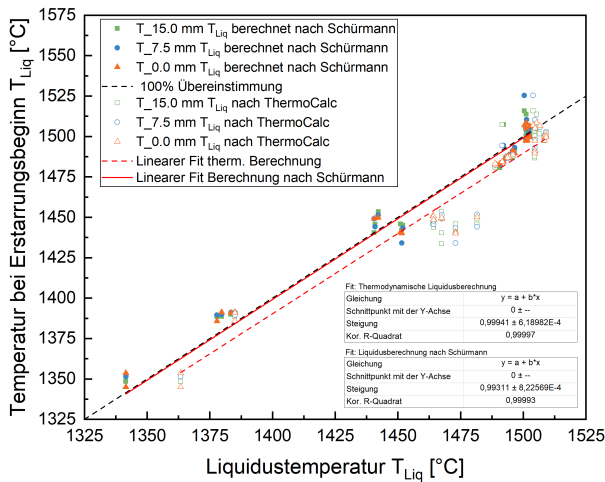


Abbildung 3.27: Gegenüberstellung von gemessener Temperatur bei Erstarrungsbeginn und berechneter Liquidustemperatur

Darüber hinaus wurde aus der Abkühlungskurve im thermischen Zentrum der Schmelze die Rekaleszenz bestimmt, um eine Aussage über den Kornfeinungszustand der Stahlschmelze treffen zu können. Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass insbesondere bei den primär ferritisch erstarrenden Stählen keine sichere Bestimmung der Rekaleszenz möglich ist. Für die Stähle, bei denen eine Bestimmung möglich ist, kann der Mittelwert aus drei Messungen in der folgenden Tabelle 3.3 abgelesen werden. Eine Korrelation zum Gefüge konnte jedoch nicht hergestellt werden.

Tabelle 3.3: Rekaleszenz an der Position 0,0 mm in der TA

Stahl	Unterkühlung in K
1.6760	1,230
1.7382	1,100
1.2602	0,700
1.4469	0,266
1.3505	0,744
1.4517	0,300
CB2	0,550

Die Bestimmung des Erstarrungsbeginns am letzten Minimum der Temperaturdifferenz hat sich als eine neue, robuste Methode dargestellt. Die so bestimmten Temperaturen zum Erstarrungsbeginn zeigen eine gute Übereinstimmung mit der nach SCHÜRMANN berechneten Liquidustemperatur. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass für die verwendete TA $T_{EB} \approx T_{LiQ}$ gilt.

3.4.3 Bestimmung der Solidustemperatur und des Erstarrungsendes

Die Temperatur am Erstarrungsende T_{EE} wurde auf Basis der Ergebnisse aus der Simulation und der Literatur [Ste15b, DVH14] im letzten Minimum der 1. Ableitung an Position 0,0 mm bestimmt. Eine Bestimmung an den Positionen 7,5 und 15,0 mm ist nicht sinnvoll, da der Temperaturverlauf an diesen Stellen zu stark vom Wärmestrom aus der Tiegelmitte beeinflusst ist.

Analog zum vorangegangenen Kapitel wurde T_{EE} der in THERMOCALC berechneten Liquidustemperatur gegenübergestellt. Die in der Literatur bekannten analytischen Modelle, wie der nach SCHÜRMANN für die Liquidustem-

peratur, berücksichtigen nur wenige Elemente und eine konstante Abkühlungsgeschwindigkeit an [WT01]. Da diese sich jedoch während der Erstarrung ändert, kann keine korrekte Darstellung mit den bekannten Modellen erfolgen.

Die Gegenüberstellung von thermodynamisch berechneter Solidustemperatur T_{Sol} und T_{EE} ist in Abbildung 3.28 aufgetragen. Die Daten stimmen, wie Abbildung 3.28 zu entnehmen, jedoch nicht überein. Insbesondere für die primär austenitisch erstarrenden Stähle wurden systematisch niedrigere Temperaturen gemessen. Die ferritisch erstarrenden Stähle zeigen eine etwas geringe systematische Abweichung zu niedrigeren Temperaturen auf.

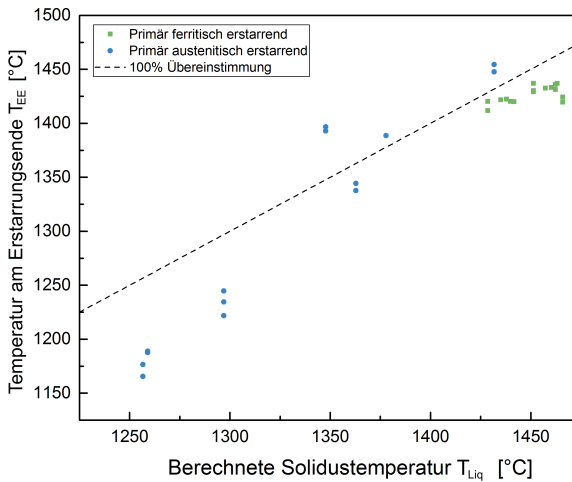


Abbildung 3.28: Gegenüberstellung von gemessener und thermodynamisch berechneter Solidustemperatur

Die dargestellte Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht ist aufgrund der realen Abkühlbedingungen und der daraus resultierenden Seigerung zu erwarten. Das Maß der Seigerung ist im wesentlichen von zwei Faktoren abhängig, der Größe des Erstarrungsintervalls und der Temperatur. Diese Faktoren wurden durch lineare Regression bestimmt und die Steigung in den Faktoren A_2 und A_3 der Korrekturgleichung (3.32) gemeinsam mit der verti-

kalen Verschiebung der Kurve A_1 und der Temperatur zum Erstarrungsende T_{EE} berücksichtigt.

$$T_{\text{Sol};\text{korr.}} = T_{EE} + A_1 + A_2 \cdot T_{EB} + A_3 \cdot \Delta T_{EB-EE} \quad (3.32)$$

Mit T_{EB} , der Temperatur zum Erstarrungsbeginn an der Stelle 0,0 mm, und ΔT_{EB-EE} , dem Erstarrungsintervall zwischen Erstarrungsbeginn und -ende. Die aus den experimentellen Versuchsdaten ermittelten Faktoren $A_{1,2,3}$ sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4: Durch lineare Regression bestimmte Korrekturfaktoren A_i der Solidustemperatur

Primärgefüge	A_1	A_2	A_3
austenitisch	274,05	-0,1315	-1,4601
ferritisch	159,05	-0,0618	-0,8813

Mit dieser Korrekturgleichung kann die gemessene Temperatur zum Erstarrungsende mit der thermodynamisch berechneten Solidustemperatur in Korrelation gebracht werden, siehe Abbildung 3.29.

Aus diesem Ergebnis kann abgeleitet werden, dass die gewählte Messmethode grundsätzlich geeignet ist T_{EE} zu bestimmen. Abweichungen zur berechneten Solidustemperatur durch Seigerungen können mathematisch beschrieben und in eine Solidustemperatur $T_{\text{Sol};\text{korr.}}$ entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts umgerechnet werden. Zudem kann durch Umstellung von Gleichung (3.32) und unter Verwendung thermodynamischer Daten die Neigung des Stahls zur Ungleichgewichtserstarrung abgeschätzt werden, um daraus Vorhersagen zu Seigerungen und T_{EE} abzuleiten.

3.4.4 Ermittlung des Festphasenanteils

Für den gewählten Messaufbau soll eine geeignete Methode bestimmt werden, den Festphasenteil in Abhängigkeit von der Zeit, bzw. der Temperatur zu bestimmen. Das Newtonverfahren konnte aufgrund des konvektiven Anteils zum Wärmetransport nicht verwendet werden, da die Abkühlungsgeschwindigkeit in der Flüssigphase variiert. Als geeignet hat sich die Bestimmung in Anlehnung an FOURIER über die Temperaturleitfähigkeit an Position 0,0 mm erwiesen.

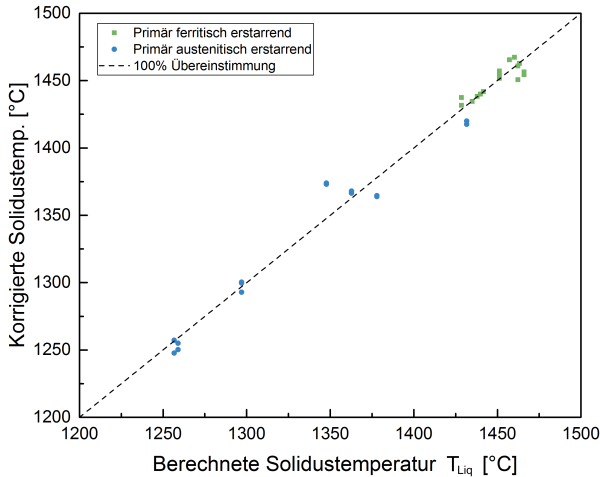


Abbildung 3.29: Gegenüberstellung von korrigierter und thermodynamisch berechneter Solidustemperatur

Dafür wird die Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit zwischen den Thermoelementen an Position 0,0 und 7,5 mm durch Umstellung von Gleichung (3.14) berechnet und gegen die Zeit, wie in Abbildung 3.30, aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Temperaturleitfähigkeit (grüne Linie) aufgrund der abnehmenden Konvektion zunächst stark abfällt. Zum Erstarrungsbeginn tritt eine leichte Rekaleszenz auf, nach der sich die Abnahme verringert und ab Sekunde Sieben ansteigt. Bei Sekunde 70 ist das Erstarrungsende erreicht und die gemessene Temperaturleitfähigkeit steigt nur noch leicht an. Anhand der Steigung nach dem Erstarrungsende und mit der Temperaturleitfähigkeit bei Erstarrungsbeginn als Stützstelle, wurde die Nullkurve mit einem Polynom 2. Grades (schwarze Linie) bestimmt.

Aus der Fläche zwischen Temperaturleitfähigkeit und Nullkurve lässt sich der Festphasenanteil nach Gleichung (3.17) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen. Das Ergebnis für die Kurve in Abbildung 3.30 ist in Abbildung 3.31 aufgetragen. Es ist zu entnehmen, dass der Festphasenanteil nach dem Erstarrungsbeginn kontinuierlich und nahezu linear bis zu einem Anteil von 0,6

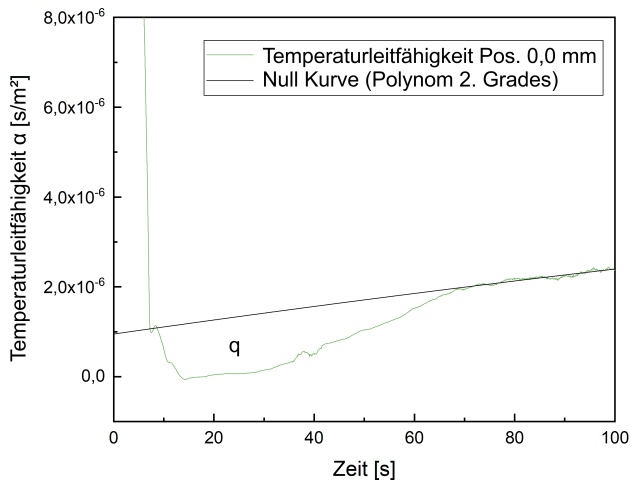


Abbildung 3.30: Berechnete Temperaturleitfähigkeit an Position 0,0 mm in Bezug zu Position 7,5 mm bestimmt am Stahl 1.3505

ansteigt. Danach verlangsamt sich die Zunahme bis die Kurve asymptotisch gegen 1,0 läuft.

Nach dieser Methode lässt sich bei dem verwendeten Messaufbau der zeitabhängige Festphasenanteil bestimmen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass messbedingte Oberschwingungen durch die Verwendung der Daten an zwei Messstellen herausgefiltert werden. Dadurch kann eine hohe Qualität der Kurve erzielt werden.

3.4.5 Bestimmung des Dendritenkohärenzpunktes

Für die Bestimmung des DCP wurden in Kapitel 3.1.2.7 verschiedene Methoden vorgestellt und diskutiert. Aufgrund der ähnlichen Wärmeleitfähigkeit von flüssigem und festem Stahl ist theoretisch kein signifikanter Unterschied zu erwarten. Die bisherigen Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass die in der Schmelze vorliegenden Strömungen, u.a. erzeugt durch das Eingießen, die thermischen Gradienten und durch MARANGONI-Konvektion, die Temperaturleitfähigkeit der flüssigen Schmelze anheben.

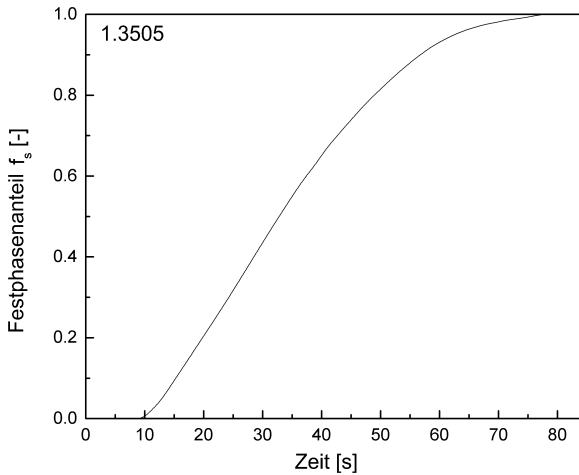


Abbildung 3.31: Zeitabhängigkeit des berechneten Festphasenanteils am Stahl 1.3505

Aus diesem Grund wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Bildung eines kohärenten Dendritennetzwerkes die freie Bewegung von Dendriten in der Schmelze zum Erliegen bringt. Es wird angenommen, dass durch den fehlenden konvektiven Wärmetransport die Temperaturleitfähigkeit anschließend abnimmt.

Quer zu den Thermoelementen wurden aus den TA-Proben Schliffe gefertigt und durch eine geeignete Ätzung das Primärgefüge sichtbar gemacht. Für die Stähle 1.6741, 1.6760 und 1.7382 ist dies beispielhaft in Abbildung 3.32 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Bereich gerichteter Erstarrung zwischen den Thermoelementen an den Positionen 15,0 mm und 7,5 mm endet. Der Bereich danach ist in allen untersuchten Proben vollständig endogen, was sich auch in den Temperaturkurven durch parallele Verläufe zeigt.

Darüber hinaus wurde am Stahl 1.3505 die Temperaturleitfähigkeit zwischen den Thermoelementen an Position 15,0 mm und 7,5 mm bestimmt. Dies ist gemeinsam mit der Temperaturleitfähigkeit zwischen Position 7,5 mm und 0,0 mm aus Abbildung 3.30 dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass die Temperaturleitfähigkeit nach Einsetzen der Erstarrung an Position 7,5 mm

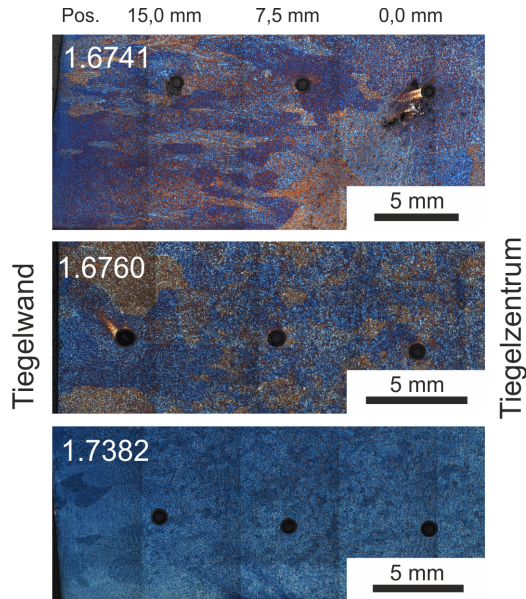


Abbildung 3.32: Primärgefüge in den TA Proben unter polarisiertem Licht quer zu den Thermoelementen aufgenommen

stark fällt (3.33 1)). Das ist dadurch zu erklären, dass die latente Wärme aus dem Tiegelzentrum eine Abkühlung an der Position 7,5 mm verhindert, wodurch real keine Temperaturänderung eintritt. Die Entstehung latenter Wärme erreicht ein Minimum mit der maximalen Erstarrungsgeschwindigkeit zwischen 0,0 und 7,5 mm was sich in der grünen und orangen Linie als Minimum zeigt (Abbildung 3.33 2)). Anschließend wäre aufgrund der nachlassenden Erstarrungsgeschwindigkeit eine Abnahme und kontinuierliche Annäherung der Temperaturleitfähigkeit zu erwarten. Jedoch zeigt sich in Abbildung 3.33 3) eine Abnahme der Temperaturleitfähigkeit und erst anschließend eine Annäherung (Abbildung 3.33 4)).

Dies wird darauf zurückgeführt, dass an 3.33 3) ein kohärentes Dendri-
tennetzwerk gebildet wird, wodurch die konvektive Wärmeübertragung zum Erliegen kommt. Dadurch kommt es zu einem erneuten Abfall und erst nach vollständiger Erstarrung zur Annäherung. Auf Basis dieser Erklärung und der vorangegangenen Annahmen wird Punkt 3) als DCP bezeichnet. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Hypothese ist, dass die bis zum DCP bestimmte Temperaturleitfähigkeit eine starke Volatilität aufweist, die durch Strömungen

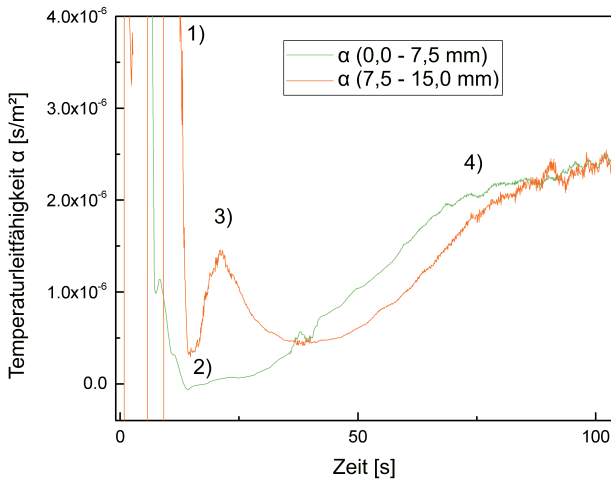


Abbildung 3.33: Bestimmung des DCP aus der Temperaturleitfähigkeit

bedingt ist. Erst anschließend erreichen die Messwerte einen gleichmäßigen Verlauf.

In den Untersuchungen zur thermischen Analyse von Stahl wurde ein geeigneter Messaufbau und eine daran angepasste Auswertemethode entwickelt. Zudem konnte ein neues Verfahren zur Bestimmung der Liquidustemperatur bei der TA mit mehr als zwei Thermoelementen aufgezeigt werden, das den Erstarrungsbeginn präzise festlegen lässt. Die mit der TA bestimmten Temperaturen zum Erstarrungsbeginn stimmten mit der nach SCHÜRMANN berechneten Liquidustemperaturen überein. Für die Temperatur zum Erstarrungsende, konnte durch Regressionsanalyse eine Gleichung zur Bestimmung des Maßes der Ungleichgewichtserstarrung aufgezeigt werden. Ebenso wurde eine Methode zur Bestimmung des Festphasenverlaufs und Dendritenkohärenzpunktes vorgestellt.

3.4.6 Bestimmung der Warmrissneigung

In Abbildung 3.34 ist jeweils ein Warmrissbalken pro untersuchtem Werkstoff dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der zentrale Riss (rot) unterschied-

liche stark ausgeprägt ist und beim 1.6760 sogar keine Öffnung des Risses festzustellen ist. Zudem sind teilweise Risse an den Armen feststellbar (blau).

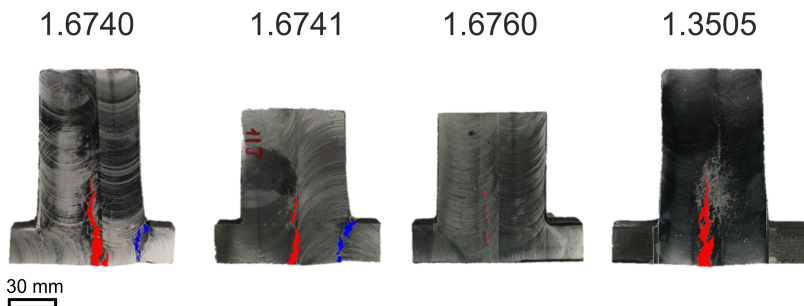


Abbildung 3.34: Rissausbildung an den Warmrissbalken

In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse der Rissuntersuchungen dargestellt. Es ist zu entnehmen, dass die Risslänge im Vergleich zur Rissfläche eine nur geringere Standardabweichung aufweist. Insgesamt zeigt sich dennoch eine starke Varianz der Risslängen und -flächen.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Warmrissmessung (zentraler Riss)

Bezeichnung Einheit	Länge mm	Fläche mm ²
1.6760	$51,34 \pm 4,96$	$296,6 \pm 77,6$
1.6740	$66,68 \pm 8,65$	$43,51 \pm 39,3$
1.6741	$35,07 \pm 10,51$	$5,97 \pm 5,6$
1.3505	$60,01 \pm 2,38$	$182,52 \pm 35,7$

Die Ergebnisse zeigen, dass die Sensitivität der Auswertung *ex situ* begrenzt ist. Es konnte keine Korrelation zur Zusammensetzung oder dem primären Ferritgehalt hergestellt werden. Das ist dadurch erklärbar, dass Warmrisse auch nach der vollständigen Erstarrung aufgrund von Schwindung weiter wachsen. Das führt insbesondere in der Rissfläche zu einer starken Varianz der Ergebnisse. Treten zusätzliche Risse auf (blau in Abbildung 3.34), wird diese Abweichung noch weiter erhöht. Der verwendete Messaufbau ist damit nicht für eine Bestimmung der Warmrissneigung *ex situ* geeignet.

Die Ergebnisse der *in situ* Messung sind exemplarisch für den 1.3505 in Abbildung 3.35 dargestellt. Für die anderen Werkstoffe sind die Messkurven im Anhang hinterlegt. Die rote Linie stellt den Temperaturverlauf, die dunkel-

graue den Kraftverlauf und die hellgraue die erste Ableitung der Kraftkurve dar. Die Temperatur steigt nach dem Einströmen der Schmelze in die Form an und bleibt mit Einsetzen der Erstarrung auf einem Plateau, um dann kontinuierlich abzufallen. Die Kraft ist vor dem Einsetzen der Erstarrung negativ. Der Wert entspricht dabei dem ferrostatistischen Druck der Schmelze. Erst mit dem Erstarren des Anschnitt nimmt der Druck ab. Der Beginn der Erstarrung im Warmrissbalken ist gut durch den Aufbau einer Zugkraft erkennbar. Bis zu Sekunde 40 ist die Zunahme konstant, dann beginnt diese kurzfristig schneller zu steigen bis Sekunde 54,5 (siehe 1. Ableitung), um anschließend abzufallen. Der Abfall resultiert aus der 1. Rissinitiiierung. Ab Sekunde 62,7 ist die Kraftzunahme wieder nahezu konstant und es findet stabiles Risswachstum statt. Anschließend steigt die Kraft sprunghaft an, was bei Sekunde 78,5 vermutlich zu einer zweiten Rissinitiiierung führt. Nach etwa 20 Sekunden hat sich die Rissausbreitung stabilisiert und die Kraft wächst fortan kontinuierlich.

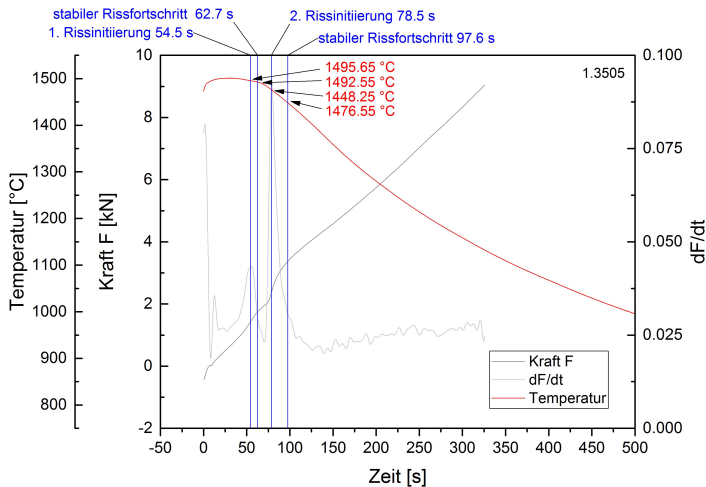


Abbildung 3.35: Kraft- und Temperaturverlauf des Warmrissbalkens; Werkstoff 1.3505

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Rissinitiiierung eindeutig in den Maxima der 1. Ableitung ablesen lässt. Die Aufteilung in zwei Rissinitiiierungen kann dadurch erklärt werden, dass nachlaufende Schmelze kurzfristig zu einem Ausheilen des Risses geführt hat, das ein Ende des stabilen Risswachstums zur

Folge hat. Der Zeitpunkt ist aus dem letzten Minimum der 1. Ableitung vor dem Anstieg zu bestimmen. Aber auch andere Vorgänge wie Phasenausscheidungen oder die Aufdehnung des Kerbgrundes und damit Verrundung der Risspitze können dazu führen, dass das Risswachstum zum Erliegen kommt. Das Auftreten von zwei Rissinitiationen ist aber nicht das Ergebnis von zwei verschiedenen Rissen (siehe Abbildung 3.34, S. 176).

Die Warmrissneigung hängt im verwendeten Versuchsaufbau hauptsächlich von drei Faktoren abhängig. Von der Kraft bzw. dem Kraftanstieg durch die Längenänderung sowie von der Zugfestigkeit und von der Bruchdehnung des teilerstarrten Werkstoffs. Je größer die ertragbare Kraft zum Zeitpunkt der ersten Rissinitiation ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass in einem realen Bauteil Warmrisse entstehen. Die Fähigkeit eines teilerstarrten Werkstoffs Zugspannungen durch Dehnung auszugleichen wird durch den Cracking Susceptibility Coefficient (CSC) quantifiziert. Sowohl der CSC nach Gleichung (3.20) als auch der CSC_{LiQ} nach Gleichung (3.22) und der CSC_{neu} nach Gleichung (3.21) wurde für die vier Stähle berechnet. In Abbildung 3.36 ist das Ergebnis gegen die gemessene Kraft bei der ersten Rissinitiation aufgetragen. Es ist zu entnehmen, dass je größer der CSC ist, desto geringer ist die Kraft bei der ersten Rissinitiation. Der neu entwickelte CSC zeigt dabei eine deutlich bessere Korrelation mit den experimentellen Ergebnissen, als der in der Literatur vorgeschlagene CSC. Zudem weist der CSC größere relative Unterschiede auf, wodurch die Sensitivität erhöht wird.

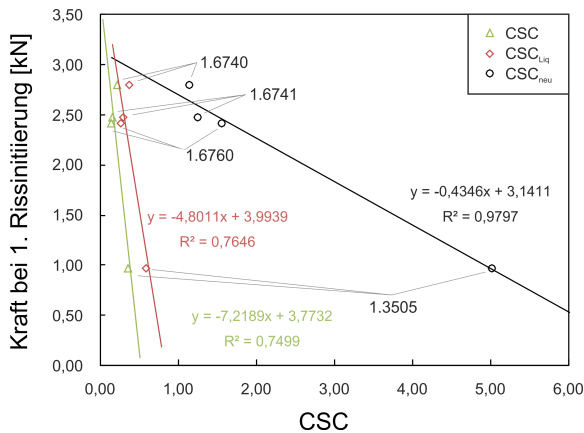


Abbildung 3.36: Abhängigkeit der Kraft bei der ersten Rissinitiation vom CSC in verschiedenen Variationen

4 Diskussion der Methodik

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben zum Ziel den Einfluss einer Cerzugabe auf das Primärgefüge von Stahl näher zu untersuchen, sowie eine experimentelle Möglichkeit zur Bestimmung der Warmrissneigung aufzuzeigen. Im folgenden sollen die Grenzen der verwendeten Untersuchungsmethodiken diskutiert werden, um eine kritisch Bewertung der Ergebnisse zu ermöglichen. Gleichzeitig werden Ansätze für weiterführende Forschungsarbeiten dargestellt.

4.1 Einfluss von Cer auf das Primärgefüge von Stahl

Die für die thermodynamischen Berechnungen verfügbaren Daten für Fe-Legierungen mit Cer basieren auf Daten einiger weniger Autoren. Sie konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht vollumfänglich validiert werden, wodurch die Ergebnisse in Teilen kritisch zu bewerten sind. Insbesondere Wechselwirkungen der Elemente sind nicht eindeutig geklärt. Es hat sich aber eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gezeigt. So stimmt der Anteil gelösten Cers mit dem experimentell ermittelten Ergebnissen überein ebenso wie Zusammensetzung der Dispersoide (Kapitel 2.4.2.1, S. 89). Eine Untersuchung relevanter Dreistoffsystem mit Cer und Eisen sollte zur Verbesserung der thermodynamischen Berechnungsgrundlage durchgeführt werden.

Das Modell zur Berechnung der Oberflächenspannung berücksichtigt nur eine begrenzte Zahl von oberflächenaktiven Elementen, weshalb die berechneten Werte nur im qualitativen Vergleich Gültigkeit besitzen. Bei der Berechnung der Oberflächenspannung während der Erstarrung wurde zudem die maximale Oberflächenbelegung nicht berücksichtigt. Diese wird aufgrund der hohen Seigerungsneigung bei höheren Festphasenanteilen überschritten. Aus diesem Grund sollten zum einen experimentelle Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss von Cer-, Schwefel- und Sauerstoffgehalte auf die Oberflächenspannung von Eisenschmelzen durchgeführt und zum anderen das mathematische Modell experimentell validiert werden. Bei diesen Untersuchungen sollten die in der Theorie dargelegten Störfaktoren berücksichtigt sein.

Die Bestimmung des Einfluss der Zusammensetzung auf den SDAA ist aufgrund der in den Untersuchungen vorliegenden hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten schwierig, da nur geringe Änderungen zu erwarten sind. WON

UND THOMAS haben gezeigt, dass Abkühlungsgeschwindigkeiten von 0,03 bis 0,1 K/s die besten Ergebnisse zeigen [WT01]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum SDAA liegt die Abkühlungsgeschwindigkeit um das zehnfache höher. Das erklärt, weshalb keine signifikanten Ergebnisse zum Einfluss von Cer auf den SDAA ermittelt werden konnten. Die Abkühlungsgeschwindigkeit sollte in diesem Fall jedoch durch eine gezielte Kühlung konstant und reproduzierbar sein. Aus diesem Grund eignen sich klassische Gießversuche für solche Untersuchungen nur bedingt.

Gleichzeitig haben die Phasenfeldsimulationen einen Zusammenhang zwischen der Keimstellendichte und dem sekundärem Dendritenarmabstand in erstarrenden Stahlgussproben hergestellt. Um den Einfluss der Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Dendriten besser darstellen zu können, sollten mehrere Keimstellen und die Ausdehnung in der dritten Dimension untersucht werden. Zudem sollte der Einfluss von Cer in das Modell von WON UND THOMAS integriert werden, um den Einfluss einer Cerzugabe noch detaillierter beschreiben zu können [WT01].

In zukünftigen Arbeiten könnten weitere oberflächenaktive Elemente untersucht werden, um den Einfluss einer niedrigeren Oberflächenspannung auf die Benetzung vorhandener Keimstellen im Stahl weiter zu untersuchen. Elemente, die keine Dispersoide bilden, eignen sich dafür besonders, da so der Einfluss der Oberflächenspannung isoliert und die getroffene Annahme in Kapitel 2.4.3 verifiziert werden können.

In den Untersuchungen wurde zwar der Einfluss unterschiedlicher Erstarrungszeiten untersucht, jedoch konnten dadurch die kinetischen Effekte nicht vollends beschrieben werden. Insbesondere die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung nach einer Cerzugabe, wie sie in Kapitel 2.1.2.4 dargestellt wird, erschwert die Bestimmung eines optimalen Prozessfensters. Dafür sind weitere Untersuchungen nötig.

4.2 Bestimmung der Warmrissneigung mittels thermischer Analyse

Die thermische Analyse von Stahl ist mit dem gezeigten Messaufbau grundsätzlich möglich. Aufgrund der hohen Gießtemperaturen sind jedoch Thermolemente vom Typ B notwendig. Die Kosten und der Aufwand für die Tiegelpräparation lassen das Verfahren jedoch nicht wirtschaftlich industriell umsetzen. Zudem hat sich gezeigt, dass eine Bestimmung von Liquidus- und Solidustemperatur möglich ist, dafür jedoch eine kritische, manuelle Bewer-

tung einzelner Messdaten erforderlich ist. Des Weiteren hat sich bei einigen Proben eine Lunkerbildung an den Thermoelementen gezeigt. Diese Messungen wurden zwar manuell von der Auswertung ausgeschlossen, für weitere Untersuchung sollte die verwendete Geometrie jedoch optimiert werden.

Bei der Bestimmung des DCP wurde eine neue Methode aufgezeigt, die auf einer veränderten Temperaturleitfähigkeit beruht. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass der DCP mit dem Ende der Massenspeisung und ausbleibender Konvektion einhergeht. In wie weit dieser Wert dem DCP aus dem RDG Modell zur Bestimmung der Warmrissneigung entspricht, darf angezweifelt werden, da es sich im Fall des RDG Modells um exogenes und im untersuchten Fall um endogenes Gefüge handelt.

Die experimentelle Bestimmung der Warmrissneigung ist mit dem dargestellten Messaufbau möglich und ein relativer Vergleich ähnlicher Legierungen zulässig. Im Vergleich zur „dog bone“-Methode weist dieses Modell den Vorteil auf, dass der Ort der Warmrissbildung nicht für Kaltrisse prädestiniert ist.

Die Kombination von Daten aus der thermischen Analyse und experimentell bestimmter Warmrissneigung ist für die untersuchten Stähle durch den CSC_{DCP} gelungen. Ob die positiven Effekte einer Kornfeinung oder beispielsweise geringere Schwefelgehalte mit der dargestellten Methode ebenfalls quantifiziert werden können wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Auf Basis der Ergebnisse wird jedoch erwartet, dass die Sensitivität der gewählten Messmethode nicht ausreichend ist um signifikante Veränderungen anzuzeigen.

5 Zusammenfassung

Die Kornfeinung des Primärgefüges ist eine Möglichkeit auftretende Porosität, Warmrisse sowie Seigerungen in erstarrenden Gussteilen zu reduzieren. Durch kleinere, globulitische Körner wird die Massenspeisung während der Erstarrung länger aufrechterhalten, sodass die Schwindung auch gegen Ende der Erstarrung noch ausgeglichen werden kann. Während die Kornfeinung durch spezielle Vorlegierung für den Aluminium- und Grauguss ein etabliertes Verfahren darstellt, sind solche Anwendungen für Stähle bisher auf Einzelanwendungen begrenzt.

In der Literatur wurde die kornfeinende Wirkung verschiedener Legierungselemente im Stahl untersucht. Diese wird durch eine Zugabe oder Erzeugung nichtmetallischer Dispersoide erzielt, die als heterogene Keimstellen fungieren. Cerverbindungen haben in Untersuchungen an ferritisch und austenitisch erstarrenden Stählen zu einer Feinung des Primärgefüges geführt. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass die in Laboruntersuchungen erzielte Kornfeinung nicht in industriellen Prozessen reproduziert und teilweise auch eine Vergröberung des Primärgefüges festgestellt werden konnte.

Um die Wirkung einer Cerzugabe auf das Primärgefüge näher zu erläutern, wurden verschiedene simulative und experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Durch thermodynamische Berechnungen mit THERMOCALC konnte gezeigt werden, dass in mit Aluminium desoxidierten Stählen mit technisch gängigen Schwefelgehalten in Abhängigkeit vom Cergehalt und der Stahlzusammensetzung CeS , Ce_2S_3 , Ce_3S_4 und $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ oberhalb der Liquidustemperatur stabil vorliegen können. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer geringen Gitterfehlpassung geeignet das Gefüge von Stahl zu feinen. In experimentellen Untersuchungen an einem primär ferritisch erstarrendem 1.6740 konnte gemessen werden, dass eine Cerzugabe mit einer Erhöhung der Zahl kornfeinender Dispersoide in einem Größenbereich von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ einhergeht. Dies hat in Proben mit einer Wandstärke von 25 mm zu einer Erhöhung des Anteils und einer Feinung des endogenen Gefüges geführt. Bei dickwandigeren Proben mit einer Dicke von 75 mm konnte nur eine geringe kornfeinende Wirkung ermittelt werden.

Der in den thermodynamischen Berechnungen mit THERMOCALC ermittelte Anteil gelösten Cers konnte in experimentellen Untersuchungen durch eine methanolische Elektrolyse von Stahlproben verifiziert werden. Höhere Anteile

gelösten Cers führen bis zu einem Gehalt von etwa 0,02 Gew.% [Ce] zu einer Verkürzung des sekundären Dendritenarmabstands.

Auf Basis eines mathematischen Modells, das auf experimentellen Ergebnissen verschiedener Autoren beruht, wurde die Oberflächenspannung für verschiedene Stahlschmelzen vor und während der Erstarrung berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass die berechnete Oberflächenspannung diametral mit dem Anteil globularen Gefüges in einem austenitisch erstarrenden 1.3505 korreliert. Cer senkt dabei direkt die Oberflächenspannung des Stahls, beeinflusst sie aber auch durch die Reaktion mit den oberflächenaktiven Elementen Sauerstoff und Schwefel. Eine geringe Oberflächenspannung verringert den Kontaktwinkel bei der Benetzung heterogener Keimstellen und den Radius der Dendritenspitzen.

Es konnte so dargestellt werden, dass die kornfeinende Wirkung von Cer auf der Erhöhung der Keimstellenzahl und einer Verringerung der Oberflächenspannung beruht. Geringe Cergehalte bis etwa 150 ppm führen in mit Aluminium desoxidierten Stählen zu einer Verringerung der Sauerstoffaktivität. Durch die Zugabe von Cer in eine Stranggusskokille konnte so das oxydische Einschlussvolumen im Vergleich zu einem cerfreien Strang verringert werden.

Der Einfluss von Cer auf die Oberflächenspannung kann zudem für eine Verringerung der Warmrissneigung genutzt werden, indem das Cer, ähnlich wie Mangan Schwefel abbindet und die Oberflächenspannung im Restschmelzefilm erhöht. Bei technisch üblichen Schwefelgehalten erreicht dieser Effekt bei einem Cergehalt von 0,04 Gew.% Ce ein Optimum.

Die Warmrissneigung von Stahl ist nicht nur von der Oberflächenspannung der Schmelze abhängig, sondern auch von der Zusammensetzung, den Abkühlbedingungen und den thermophysikalischen und mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund wurde ein Messaufbau konstruiert, der Kraft- und Temperaturverlauf während der Warmrissentstehung misst. Aus den Kurven können Rissinitiation und -wachstum abgelesen und einer Temperatur zugeordnet werden. Die Kraft zum Zeitpunkt der Rissinitiation korreliert dabei mit der *ex situ* gemessenen Warmrisslänge. Diese Ergebnisse konnten mit Messungen aus der thermischen Analyse korreliert werden, die dafür in einem neuen Rissempfindlichkeitskoeffizienten CSC_{DCP} zusammengefasst wurden. Die verwendete thermische Analyse und Auswertemethodik wurden durch den Vergleich mit der thermodynamisch berechneten Liquidus- und Solidustemperatur validiert. In diesem Zusammenhang wurde die bekannte Literatur

zur thermischen Analyse kritisch bewertet und anhand von schematischen Darstellungen, simulierten Abkühlkurven und Messergebnissen diskutiert.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Qualitativer Verlauf der Gibbs-Energie und der Gibbs'schen Keimbildungsenergie	6
2.2	Einfluss der Benetzbarkeit auf die heterogene Keimbildung . .	9
2.3	Schematische Darstellung der Gitterfehlpassung	10
2.4	Abhängigkeit der Unterkühlung von der Gitterfehlpassung . .	12
2.5	Abhängigkeit der Erstarrungsmorphologie vom Temperatur- und Konzentrationsfeld; bearbeitet nach [HM18a]	13
2.6	Schematische Darstellung zur Struktur von Dendriten und des primären (λ_1), sekundären (λ_2) und tertiären (λ_3) Dendritenarmabstands	14
2.7	Wärmefluss bei der Erstarrung	16
2.8	Einfluss von Temperatur- und Konzentrationsprofil auf die konstitutionelle Unterkühlung bei positivem Temperaturgradienten; a) Zweistoffsystem, b) Temperaturprofil, c) Konzentrationsprofil, d) Liquidustemperaturprofil	17
2.9	Makroseigerungen im Blockguss	21
2.10	Sauerstoffmikroseigerungen im Stahl	22
2.11	Einfluss des sekundären Dendritenarmabstands λ auf die Konzentration c durch Mikroseigerungen nach der Erstarrung t_0 und nach Festkörperdiffusion t_1	23
2.12	Oberflächenspannung	25
2.13	Schematische Darstellung der Erstarrungszonen in einem Stahlgussgefüge	28
2.14	Einfluss der Cerzugabe in eine Stahlschmelze auf die Oberflächenspannung und den Keimhaushalt	34
2.15	Schädlichkeit verschiedener Einschlusstypen	37
2.16	Größenverteilung der Dispersoide und Darstellung des Einflusses einer Veränderung des mittleren Dispersoiddurchmessers nach [GKVe06]	38
2.17	Einfluss von Sauerstoff auf die Oberflächenspannung	42
2.18	Einfluss von Schwefel auf die Oberflächenspannung	43
2.19	Einfluss von Cer auf die Oberflächenspannung	44
2.20	Veränderung der gemessenen Oberflächenspannung einer Stahlschmelze nach der Cerzugabe [LMR ⁺ 88]	46
2.21	Schematisches Vorgehen bei den Untersuchungen	50

2.22	Schematische Darstellung des Vorgehens in der Simulation . .	51
2.23	Explosionsansicht zur Darstellung der Probenposition in den gegossenen Zylinderproben	55
2.24	Bereiche zur Messung des SDAA in den Zylinderproben . . .	56
2.25	Probenahme aus Y2-Proben	56
2.26	Methode zur Bestimmung des Anteils globularen Gefüges aus den Y2-Proben; rot: Austenitkorgrenzen, weiß: Übergang endogen-exogen, blau: exogenes Korn, grün: endogene Kör- ner	57
2.27	Simulierte Erstarrungszeit der Y-Proben	58
2.28	Position der entnommenen Proben	59
2.29	Schematischer Aufbau zur Einspulung von Draht in die Strang- gusskokille	60
2.30	Querschliff des Fülldrahts a), c) 50facher Vergrößerung und b), d) mit 100facher Vergrößerung sowie a), b) ohne und c), d) mit Polarisationsfilter aufgenommen	61
2.31	Simulierte Zelle in der Phasenfeldsimulation mit gekennzeich- netem Ausgangspunkt des Keimwachstums und der initiierten halben Korngröße L	64
2.32	Messung des SDAA (rechts) aus einer Binärfarbandarstellung (links) im Schnittverfahren	65
2.33	Schematische Darstellung zum Aufbau der methanolischen Elektrolyse	69
2.34	Desoxidationsschaubild für die Stähle 1.3505 und 1.6740 bei 1600 °C und 40 K über Liquidus, berechnet mit THERMOCALC TCFE9	72
2.35	Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1600 °C für den Stahl 1.3505 mit a) 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al und 8 ppm O	74
2.36	Darstellung der Aktivitäten in Abhängigkeit von Ce	75
2.37	Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1460 °C für den 1.3505 mit a) 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al und 8 ppm O	77
2.38	Berechnete Partikeldichte a) pro mm ² und b) pro mm ³ bei einer vollständigen Umsetzung von Sauerstoff und Schwefel zu CeO/CeS; in Anlehnung an [GKVe06]	78
2.39	Abhängigkeit des Anteils von gelöstem [Ce], [O] und [S] vom Cer- und Schwefelgesamtgehalt; berechnet mit TCFE9	79

2.40 a) Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Cer- und Schwefelgehalt für den Stahl 1.3505 bei 5 K über der Liquidustemperatur mit 0,015 Gew.% Al und 26 ppm O; b) Schnitt bei 0,015 Gew.% S	80
2.41 Berechnete Oberflächenspannung für die Stähle 1.3505 und 1.6740	81
2.42 MikroseigerungO	83
2.43 Schwefelseigerung	84
2.44 Oberflächenspannung eines Stahls 1.3505 (100Cr6) in Abhängigkeit vom Cergehalt bei verschiedenen Festphasenanteilen im Gleichgewicht	86
2.45 Oberflächenspannung eines 1.3505 (100Cr6) in Abhängigkeit vom Festphasenanteil; Seigerungen berechnet nach dem Modell von WALKER [WKGe14]	88
2.46 Freigelegter Dispersoid	90
2.47 Mapping freigelegter Dispersoide	91
2.48 Abhängigkeit des sekundären Dendritenarmabstands vom Anteil des gelösten Cers und dem Abstand zur Gushaut(links); rechts oben: 5 ppm Ce, rechts unten: 140 ppm Ce	92
2.49 Abhängigkeit der Oberflächenspannung und des gelösten Cers, berechnet mit THERMOCALC (TCFE9), bzw. des SDAA vom Cergehalt	93
2.50 Einfluss des Cergehalt auf den Anteil globularen Gefüges . . .	95
2.51 Anteil gelöster Elemente und Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Cergehalt; berechnet mit THERMOCALC (TCFE9) bei 1460 °C	96
2.52 Abhängigkeit des Anteil globularen Gefüges von der berechneten Oberflächenspannung	97
2.53 Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Sauerstoffgehalt [ONK73]	98
2.54 Einfluss des Cergehalts in Abhängigkeit von der Probenwandstärke auf die Anzahl der Dispersoide; rote Punkte: theoretisch berechnete Anzahl der Dispersoide nach Gleichung 2.56 S. 77	100
2.55 Differenz in der Zahl der Dispersoide zwischen einem Stahl 1.6740 mit 0,0169 Gew.% Ce und 0,0457/0,0501 Gew.% Cer .	101
2.56 Abhängigkeit des Anteils globularen Gefüges beim Stahl 1.6740 vom Cergehalt	102
2.57 Länge der Rand- und Stängelkristallzone in Abhängigkeit von der Zahl der Dispersoide im Stahl 1.6740	103

2.58	Einfluss von a) Cergehalt und b) Anzahl der Dispersoide auf den SDAA gemessen; Stahl 1.6740	104
2.59	Minimal und maximal gemessener SDAA aus Kapitel 2.4.2.3 (S. 99) im Vergleich mit den empirischen Modellen nach [WT01, MLK10]	105
2.60	Gefüge der vergüteten Proben mit verschiedenen Cergehalten; Nitalätzung; 1000fache Vergrößerung	105
2.61	Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und Gefüge	107
2.62	REM-Aufnahme einer Bruchfläche mit Cerdispersoiden: a) Spröbruch im Gusszustand b) duktiler Bruch im vergüteten Zustand	108
2.63	Einschlussverteilung in den Strängen 1 ohne Cer und 6 mit Cer an den Positionen I (Strangschale) bis III (Strangmitte); a) & c) Anzahl und b) & d) Fläche der Einschlüsse in Abhängigkeit von der Position im Strang; c) & d) nur für Calciumaluminat	110
2.64	Länglicher Einschluss aus der Probe mit 20 ppm Cer	112
2.65	Vergleich des Temperaturverlaufs in der Y2-Probe mit den simulierten Abkühlkurven bei konstanter Wärmestromdichte; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11 S. 63	113
2.66	Temperaturzeitverlauf aus der Simulation zu Beginn der Erstarrung für drei unterschiedliche Wärmestromdichten; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11 S. 63	114
2.67	In der Phasenfeldsimulation ermittelte Abkühlraten für drei unterschiedliche Wärmestromdichten zu Beginn der Erstarrung; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11 S. 63	115
2.68	Simulierte Abkühlrate für drei unterschiedliche Wärmestromdichten nach dem Ende der Rekaleszenz; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11	116
2.69	Simuliertes dendritisches Primärgefüge nach dem Ende der Rekaleszenz für die in den Berechnungen niedrigste (links) und höchste (rechts) angenommene Wärmestromdichte; $L = 1$ mm; Randbedingungen in Tabelle 2.11	116
2.70	Darstellung des simulierten dendritischen Primärgefüges anhand der Nickelkonzentration für drei verschiedene Wärmestromdichten und einer Korngröße von 2 mm; $L = 1$ mm	117

2.71	Darstellung des simulierten dendritischen Primärgefüges anhand der Nickelkonzentration für drei verschiedene Wärmestromdichten und einer Primärkorngröße von 4 mm; $L = 2$ mm	118
2.72	Darstellung des simulierten dendritischen Primärgefüges anhand der Nickelkonzentration für drei verschiedene Wärmestromdichten und einer Primärkorngröße von 6 mm; $L = 3$ mm	119
2.73	Abhängigkeit des simulierten SDAA in Abhängigkeit von der Wärmestromdichte für drei verschiedene Korngrößen; links: $L = 1$ mm, mitte: $L = 2$ mm; rechts: $L = 3$ mm	119
2.74	Abhängigkeit des simulierten SDAA in Abhängigkeit von der Korngröße für drei verschiedene Wärmestromdichten	120
2.75	Vergleich der Ergebnisse der Phasenfeldsimulation für fünf initiierte halbe Korngrößen bei gleicher Wärmestromdichte . .	121
3.1	SchemaDTA	128
3.2	Aufbau einer thermischen Analyse mit zwei Thermoelementen in Anlehnung an [BCT90]	129
3.3	Schematische Darstellung der TA mit drei Thermoelementen	130
3.4	Bilder TA Tiegel	131
3.5	Abkühlkurve a) mit und b) ohne eutektischen Gefügeanteil .	133
3.6	Verlauf der Abkühlkurve bei Erstarrungsbeginn	135
3.7	Verlauf der Abkühlkurve bei Erstarrungsende	137
3.8	Zusammenhang zwischen der Abkühlungskurve und der Effektivität der Kornfeinung	139
3.9	Temperaturkurve eines erstarrenden HY130 Stahl in einer vorgeheizten Keramikform; entnommen aus [LR11]	142
3.10	Schematisches Modell zur Bildung von Warmrissen in der Stängelkristallzone als Ergebnis lokaler Zugspannungen, die durch ein kohärentes Dendritennetzwerk übertragen werden können [RDG99]	144
3.11	Bestimmung des CSC ; nach [PBKe12]	145
3.12	Schematische Darstellung zum CSC unter Verwendung des DCP	146
3.13	Sternkokille zur Messung der Warmrissneigung mit rissfreiem Gussstück [Zak16]	147
3.14	Warmrissbalken nach MONROE und BECKERMANN [MB05] . .	148
3.15	Zeichnung des Tiegels für die thermische Analyse	152
3.16	Darstellung des schematischen Vorgehens bei der Aufbereitung der Messwerte aus der thermischen Analyse	153

3.17	Dimension des Warmrissbalkens mit Aufbau zur Kraftmessung	155
3.18	Simulation der Warmrissneigung in MAGMASOFT; links: 25 mm breiter Mittelsteg; rechts: 65 mm breiter Mittelsteg	156
3.19	Bestimmung der optimalen Dimension des Mittelstegs in MAGMASOFT	157
3.20	Schematische Darstellung des Tümpel mit Trennwand	158
3.21	Vergleich der simulativen und experimentellen Abkühlkurven	160
3.22	Temperaturverläufe und die Temperaturdifferenzen aus der Simulation	161
3.23	Simulierte Temperaturverläufe an den Thermoelementen, sowie deren 1. und 2. Ableitung	162
3.24	Temperaturdifferenz der in Abbildung 3.23 dargestellten simulierten Temperaturverläufe, sowie deren 1. und 2. Ableitung	164
3.25	Bestimmung des Erstarrungsbeginns aus der ersten Ableitung der experimentellen Temperaturkurven für die Positionen 0,0 mm und 7,5 mm; bestimmt am Stahl 1.6760	165
3.26	Bestimmung des Erstarrungsbeginns der ersten Ableitung der experimentellen Temperaturdifferenzkurven für die Positionen 7,5 mm und 15,0 mm; bestimmt am Stahl 1.6760	166
3.27	Gegenüberstellung von gemessener Temperatur bei Erstarrungsbeginn und berechneter Liquidustemperatur	167
3.28	Gegenüberstellung von gemessener und thermodynamisch berechneter Solidustemperatur	169
3.29	Gegenüberstellung von korrigierter und thermodynamisch berechneter Solidustemperatur	171
3.30	Berechnete Temperaturleitfähigkeit an Position 0,0 mm in Bezug zu Position 7,5 mm bestimmt am Stahl 1.3505	172
3.31	Zeitabhängigkeit des berechneten Festphasenanteils am Stahl 1.3505	173
3.32	Primärgefüge in den TA Proben unter polarisiertem Licht quer zu den Thermoelementen aufgenommen	174
3.33	Bestimmung des DCP aus der Temperaturleitfähigkeit	175
3.34	Rissausbildung an den Warmrissbalken	176
3.35	Kraft- und Temperaturverlauf des Warmrissbalkens; Werkstoff 1.3505	177
3.36	Abhängigkeit der Kraft bei der ersten Rissinitiierung vom CSC in verschiedenen Variationen	178

5.1	OberflächenspannungFeOKeene	215
5.2	OberflächenspannungFeSKeene	216
5.3	Einfluss des Temperaturgradienten auf die konstitutionelle Unterkühlung	216
5.4	Nachweisgrenzen SpectroMaxX	217
5.5	Nachweisgrenzen SpectroMaxX	218
5.6	Abhängigkeit von f vom Benetzungswinkel	218
5.7	Dimensionen des Modells zur Untersuchung des Einflusses der Erstarrungszeit simuliert mit MagmaSoft Version	219
5.8	Desoxidationsgleichgewicht des Stahls 1.6740 für verschiedene Temperaturen berechnet mit FactSage	220
5.9	Desoxidationsgleichgewicht des Stahls 1.3505 bei 1600 °C mit FactSage	220
5.10	Ausscheidungen in Abhängigkeit von Cer und Schwefelgehalt für den Stahl 1.3505 mit 0,04 Gew.% Al gerechnet mit FACTSAGE221	
5.11	Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1495 °C für den STahl 1.6740 mit a) 0,015 Gew.% Al + 10 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al	223
5.12	Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1600 °C für den Stahl 1.6740 mit a) 0,015 Gew.% Al + 10 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al	223
5.13	Querschliffe der Drahtproben a) 0 ppm Cer b) 20 ppm Cer .	225
5.14	Thermophysikalische Daten des 1.6740 verwendet in der MAG- MA-Simulation	227
5.15	Thermophysikalische Daten des 1.6740 verwendet in der MAG- MA-Simulation	228
5.16	Thermophysikalische Daten des 1.6740 verwendet in der MAG- MA-Simulation	229
5.17	Temperatur- und Kraftverlauf am Warmrissbalken; Werkstoff 1.6740	230
5.18	Temperatur- und Kraftverlauf am Warmrissbalken; Werkstoff 1.6741	230
5.19	Temperatur- und Kraftverlauf am Warmrissbalken; Werkstoff 1.6760	231

Tabellenverzeichnis

2.1	Wert für die Gleichgewichtskonstante K_i	27
2.2	Ausgewählte Gitterfehlpassungen cerhaltiger Verbindungen zum Ferrit; Quellen:[ABC14, BT16, GDZe17]); weitere Verbindungen und Gitterparameter in Tabelle 5.4 auf S. 226	35
2.3	Vergleich der Härte verschiedener nichtmetallischer Verbindungen im Stahlguss [Thi97, Wäc18, EM18]	37
2.4	Berücksichtigte Zusammensetzungen der Stähle in den thermodynamischen Berechnungen in Gewichtsprozent	51
2.5	Zusammensetzung der Feuerfestmasse	53
2.6	Zielzusammensetzung der Legierung nach der Desoxidation in Gewichtsprozent	54
2.7	Zusammensetzung der Vorlegierung in Gewichtsprozent	54
2.8	Zielzusammensetzung der Legierung nach der Desoxidation in Gewichtsprozent	58
2.9	Zusammensetzung des Stahls für die Einspulversuche in der Stranggusskokille in Gewichtsprozent	61
2.10	Berücksichtigte Zusammensetzung in der Phasenfeldsimulation in Gewichtsprozent	63
2.11	Berücksichtigte Randbedingungen in der Phasenfeldsimulation	63
2.12	Verwendete Materialien für die Herstellung der absoluten methanolischen Lösung	68
2.13	Liquidus- und Solidustemperaturen der verwendeten Stähle; berechnet mit THERMOCALC (TCFE9)	71
2.14	Für die weiteren Berechnungen verwendeten Aluminium- und Sauerstoffgehalte nach der Desoxidation	73
2.15	Berechnete Aktivitätskoeffizienten von Sauerstoff und Schwefel für die hier betrachteten Stähle	74
2.16	EDX Analyse des Dispersoids in Abbildung 2.16	89
2.17	Ergebnisse der mechanischen Prüfung	112
3.1	Mit der thermischen Analyse geprüfte Stähle	154
3.2	Zusammensetzung der Stähle für die Warmrissbestimmung bestimmt mit dem Spektrometer	157
3.3	Rekaleszenz an der Position 0,0 mm in der TA	168

3.4	Durch lineare Regression bestimmte Korrekturfaktoren A_i der Solidustemperatur	170
3.5	Ergebnisse der Warmrissmessung (zentraler Riss)	176
5.1	Einige Atom- und Ionenradien grenzflächenaktiven Elemente	215
5.2	Verwendete Wirkungsparameter f_i^j nach [ES92, Här83, Qiy86]	222
5.3	Zuordnung der Einschlüsse nach im VMET Verfahren	224
5.4	Gitterfehlpassungen verschiedener Verbindungen zum Austenit und Ferrit bei 1600 °C	226
5.5	Konstanten zur Berechnung der Liquidustemperatur nach SCHÜRMANN [SDN97]	231
5.6	Konstanten zur Berechnung Kohlenstoffäquivalents x_C nach SCHÜRMANN [SDN97]	231

Literaturverzeichnis

- [ABC14] ALANKO, G. A. ; BUTT, D. P. ; CHARTIER, P.: Mechanochemical Synthesis of Cerium Monosulfide. In: *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014), Nr. 8, S. 2357–2359
- [And11] ANDERSSON, M.: *Research Fund for Coal and Steel series*. Bd. 24993: *Grain size control in steel by means of dispersed non-metallic inclusions - GRAINCONT: Final report*. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2011
- [ASLe12] ALONSO, G. ; STEFANESCU, D. M. ; LARRAÑAGA, P. ; ET AL.: Gray Cast Iron with High Austenite-to-Eutectic Ratio Part I- Calculation and experimental evaluation of the fraction of primary austenite in cast iron. In: *Transactions of the American Foundry Society* 120 (2012), S. 329–335
- [AVG99] AKSELSSEN, O. M. ; VAN DER EIJK, C. ; GRONG, Ø. ; SINTEF MATERIALS TECHNOLOGY (Hrsg.): *Grain refinement of steel castings*. 1999
- [BA16] BARTLETT, L. N. ; AVILA, B. R.: Grain Refinement in Lightweight Advanced High-Strength Steel Castings. In: *International Journal of Metalcasting* 10 (2016), Nr. 4, S. 401–420
- [BCBe09] BELLET, M. ; CERRI, O. ; BOBADILLA, M. ; ET AL.: Modeling Hot Tearing during Solidification of Steels: Assessment and Improvement of Macroscopic Criteria through the Analysis of Two Experimental Tests. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009), Nr. 11, S. 2705–2717
- [BCT90] BÄCKERUD, L. ; CHAI, G. ; TAMMINEN, J.: *Solidification characteristics of aluminium alloys*. Oslo : Skanaluminium, 1990
- [BDG09] BDG: *Thermische Analyse von Gusseisenschmelzen*. 09/2009
- [Bec93] BECKER, H. G. O.: *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*. 19., bearb. und erw. Aufl. Leipzig and Berlin and Heidelberg : Barth Ed. Dt. Verl. der Wiss, 1993

- [Ber14] BERNHARD, F. (Hrsg.): *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*. 2. Aufl. 2014. Berlin : Springer Vieweg, 2014 (VDI-Buch)
- [BH93] BELTON, G. R. ; HUNT, R. W.: How fast can we go? The status of our knowledge of the rates of gas-liquid metal reactions. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 24 (1993), Nr. 2, S. 241–258
- [BH06] BHADESHIA, H.K.D.H. ; HONEYCOMBE, R.: *Steels: Microstructure and properties*. 3. ed. Amsterdam : Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2006
- [BJC89] BOBADILLA, M. ; JOLIVET, J. M. ; CHAMONT, B.: Fragilité des aciers à la solidification : influence du carbone et du soufre. In: *Revue de Métallurgie* 86 (1989), Nr. 9, S. 725–729
- [BJS00] BÄCKERUD, L. ; JOHNSON, M. ; SIGWORTH, G.: *Method for Optimization of the Grain Refinement of Aluminum Alloys*. 2000. – 6073677
- [BPMS14] BÜHRIG-POLACZEK, A. (Hrsg.) ; MICHAELI, W. (Hrsg.) ; SPUR, G (Hrsg.): *Edition Handbuch der Fertigungstechnik*. Bd. / hrsg. von Günter Spur ; 1: *Handbuch Urformen*. 2., vollständig neu bearbeitete Auflage. München : Hanser, 2014
- [Bra70] BRAMFITT, B. L.: The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron. In: *Metallurgical Transactions* 1 (1970), Nr. 7, S. 1987–1995
- [Bri57] BRIGGS, C. W.: *Steel Founders' Society of America Research Report*. Crystal Lake, IL, USA, Februar 1957
- [BT16] BOMMAREDDY, A. ; TUTTLE, R. B.: Study of Electrolytic Dissolution in Steels and Rare Earth Oxide Stability. In: *International Journal of Metalcasting* 10 (2016), Nr. 2, S. 201–207
- [CB81] CRAMB, A. W. ; BELTON, G. R.: Studies of the interfacial kinetics of the reaction of CO₂ with liquid iron by the ¹⁴CO₂-CO isotope exchange reaction. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 12 (1981), Nr. 4, S. 699–704

- [CBRe95] CHAI, G. ; BÄCKERUD, L. ; RÖLLAND, T. ; ET AL.: Dendrite coherency during equiaxed solidification in binary aluminum alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995), Nr. 4, S. 965–970
- [CD81] CLYNE, T. W. ; DAVIES, G. J.: Influence of composition on solidification cracking susceptibility in binary alloy systems. In: *British Foundryman* 74 (1981), S. 65–73
- [CI68] CHOH, T. ; INOUE, M.: Studies on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron Containing Surface Active Elements. In: *Tetsu-to-Hagané* 54 (1968), Nr. 1, S. 19–34
- [Cib49] CIBULA, A.: The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminium alloys. In: *Journal of the Institute of Metals* 76 (1949), Nr. 4, S. 321–+
- [CK06] CAO, G. ; KOU, S.: Hot tearing of ternary Mg–Al–Ca alloy castings. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (2006), Nr. 12, S. 3647–3663
- [CZe07] CHÁVEZ-ZAMARRIPA, R. ; ET AL.: Determination of the Dendrite Coherency Point during Solidification by Means of Thermal Diffusivity Analysis. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (2007), Nr. 8, S. 1875–1879
- [DA96] DAHLE, A. K. ; ARNBERG, L.: The rheological properties of solidifying aluminum foundry alloys. In: *JOM* 48 (1996), Nr. 3, S. 34–37
- [Dah11] DAHLE, E. S.: *Grain Refinement of High Alloyed Steel With Cerium Addition*, Norwegian University of Science and Technology, Masterthesis, 2011
- [DBSe16] DRÁPALA, J. ; BROZOVÁ, S. ; SZURMAN, I. ; ET AL.: Influence of selected rare earth metals on structural characteristics of 42CrMo4 steel. In: *Metallurgija - Journal of Metallurgy* 55 (2016), Nr. 4, S. 757–760
- [DGGe02] DREZET, J.-M. ; GREMAUD, M. ; GRAF, R. ; ET AL.: A new hot tearing criterion for steel. In: *Proceedings of the 4th European Continuous Casting Conference* (2002), S. 755–763

- [DKBe99] DJURDJEVIC, M. ; KIERKUS, W. T. ; BYCZYNSKI, G. ; ET AL.: Modeling of fraction solid for 319 aluminum alloy. In: *AFS Trans* 14 (1999), S. 173–179
- [DKSe01] DJURDJEVIC, M. ; KIERKUS, W. T. ; SOKOLOWSKI, J. H. ; ET AL.: Detection of the dendrite coherency point of Al 3XX series of alloys using a single sensor thermal analysis technique. In: *40th Annual Conference of Metallurgists of CIM*, 2001, S. 875—882
- [DSO12] DJURDJEVIC, M. B. ; SOKOLOWSKI, J. H. ; ODANOVIC, Z.: Determination of dendrite coherency point characteristics using first derivative curve versus temperature. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109 (2012), Nr. 2, S. 875–882
- [DT69] DARKEN, L. S. ; TURKDOGAN, E. T. ; BELTON, G. R. (Hrsg.) ; WORRELL, W. L. (Hrsg.): Springer Verlag, 1969. – 25–95 S.
- [Duw15] DUWE, S.: *Recycling von Magnesium: Untersuchung thermodynamischer Grundlagen zum Verhalten von Nickel und Zirkon in Magnesium-Aluminium-Legierungen*. Clausthal-Zellerfeld, TU Clausthal, Dissertation, 2015
- [DVH14] DJURDJEVIC, M. B. ; VICARIO, I. ; HUBER, G.: Review of thermal analysis applications in aluminium casting plants. In: *Revista de Metalurgia* 50 (2014), Nr. 1, S. e004
- [Dys63] DYSON, B. F.: Surface tension of iron and some iron alloys. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 227 (1963), Nr. 5, S. 1098
- [EKSe04] ESKIN, D. G. ; KATGERMAN, L. ; SUYITNO ; ET AL.: Contraction of aluminum alloys during and after solidification. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (2004), Nr. 4, S. 1325–1335
- [EM18] ETZRODT, G. ; MÜLLER, A.: *Kunststoffefärbung: Farbmittel, Füllstoffe, Regularien*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2018
- [ES92] ENGH, T. A. ; SIMENSEN, C. J.: *Principles of metal refining*. Oxford : Oxford Univ. Press, 1992

- [ES99] EASTON, M. ; STJOHN, D.: Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Salute Paradigms-A Review of the Literature. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 30A (1999), S. 1613–1623
- [EWDe04] EMADI, D. ; WHITING, L. V. ; DJURDJEVIC, M. B. ; ET AL.: Comparison of newtonian and fourier thermal analysis techniques for calculation of latent heat and solid fraction of aluminum alloys. In: *Metallurgija - Journal of Metallurgy* (2004), S. 91–106
- [FÅ06] FREDRIKSSON, H. ; ÅKERLIND, U.: *Materials processing during casting*. Chichester : Wiley, 2006
- [FKBe97] FRAS, E. ; KAPTURCKIEWICZ, W. ; BURBIELKO, A. ; ET AL.: Numerical simulation and fourier thermal analysis of solidification kinetics in high-carbon Fe-C alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 (1997), Nr. 1, S. 115–123
- [FM80] FRUEHAN, R. J. ; MARTONIK, L. J.: The rate of absorption of nitrogen into liquid iron containing oxygen and sulfur. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 11 (1980), Nr. 4, S. 615–621
- [Fre85] FREDERIKSSON, H. (Hrsg.): *Materials Research Society*. Bd. 34: *The physical metallurgy of cast iron: Proc. of the 3. Internat. Symposium on the Phys. Metallurgy of Cast Iron, Stockholm, Sweden, Aug. 29 - 31, 1984*. New York : North-Holland, 1985
- [Fro09] FROHBURG, M. G.: *Thermodynamik für Werkstoffwissenschaftler, -ingenieure und Metallurgen: eine Einführung*. 2., stark überarb. Aufl., unveränderter Nachdr. Weinheim : Wiley-VCH-Verl, 2009
- [Fru74] FRUEHAN, R. J.: The effect of zirconium, cerium, and lanthanum on the solubility of oxygen in liquid iron. In: *Metallurgical Transactions* 5 (1974), Nr. 2, S. 345–347
- [GDZe17] GENNESSON, M. ; DALOZ, D. ; ZOLLINGER, J. ; ET AL.: Inoculation Experiments in Lab Scale Castings of Low Alloyed Steel. In: *Solidification Processing 2017*. 2017, S. 486–489

- [GDZe18] GENNESSON, M. ; DALOZ, D. ; ZOLLINGER, J. ; ET AL.: Inoculation in Lab Scale Low Alloyed Steel Castings. In: *Proceedings of the TMS 2018*. 2018, S. 577–585
- [GK07] GRONG, Y. ; KLEVAN, O. S.: *Verfahren zur Kornfeinung von Stahl, Kornfeinungslegierung für Stahl und Herstellungsverfahren für Kornfeinungslegierung*. 2007. – DE 60129004 T2
- [GKVe06] GRONG, Ø. ; KOLBEINSEN, L. ; VAN DER EIJK, C. ; ET AL.: Microstructure control of steels through dispersoid metallurgy using novel grain refining alloys. In: *ISIJ International* 46 (2006), Nr. 6, S. 824–831
- [Gro97] GRONG, Ø.: *Materials modelling series*. Bd. 677: *Metallurgical modelling of welding*. 2. ed. London : The Institute of Materials, 1997
- [GRS05] GRAHLE, P. ; RUCH, R. ; STIEGLER, H.: *Verfahren zur Herstellung eines hochlegierten Stahlguswerkstoffes mit feiner Kornstruktur*. 2005. – WO 200/026396 A1
- [GS99] GUO, M. ; SUI TO, H.: Influence of Dissolved Cerium and Primary Inclusion Particles of Ce₂O₃ and CeS on Solidification Behavior of Fe-0.20mass%C-0.02mass%P Alloy. In: *ISIJ International* 39 (1999), Nr. 7, S. 722–729
- [Här83] HÄRKKI, J.: *Report TKK-V-B*. Bd. 22: *A Literature Survey on first-order interaction coefficients in ferrous alloys*. Espoo, 1983
- [Has03] HASSE, S.: *Guß- und Gefügefehler: Erkennung, Deutung und Vermeidung von Guß- und Gefügefehlern bei der Erzeugung von gegossenen Komponenten*. Schiele und Schön, 2003
- [HH71] HENSCHEL, C. ; HEINE, R. W.: Some effects of oxygen on the solidification of cast irons. In: *AFS Cast Metals Res. J* 7 (1971), S. 93–104
- [HHL16] HUFENBACH, J. ; HELTH, A. ; LEE, M.-H. ; ET AL.: Effect of cerium addition on microstructure and mechanical properties of high-strength Fe₈₅Cr₄Mo₈V₂C₁ cast steel. In: *Mater. Sci. Eng. A* 674 (2016), S. 366–374

- [HHZP87] HAN, Q. ; HUO, C. ; ZHONG, W. ; PENG, M.: Microdistribution of cerium in steel. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 18 (1987), Nr. 4, S. 499–507
- [HK55] HALDEN, F. A. ; KINGERY, W. D.: Surface Tension at Elevated Temperatures. II. Effect of C, N, O and S on Liquid Iron Surface Tension and Interfacial Energy with Al 2 O 3. In: *The Journal of Physical Chemistry* 59 (1955), Nr. 6, S. 557–559
- [HL96] HUNT, J. D. ; LU, S. Z.: Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: Spacing and structure predictions. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996), Nr. 3, S. 611–623
- [HLCe15] HOU, D.-H. ; LIANG, S.-M. ; CHEN, R.-S. ; ET AL.: Effects of Sb Content on Solidification Pathways and Grain Size of AZ91 Magnesium Alloy. In: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 28 (2015), Nr. 1, S. 115–121
- [HM18a] HOLLAND-MORITZ, D.: *Einführung in die Metallphysik: dendritisches Wachstum*. Bochum, 2018
- [HM18b] HOLLAND-MORITZ, D.: *Einführung in die Metallphysik: Keimbildung*. Bochum, 2018
- [HM18c] HOLLAND-MORITZ, D.: *Selbstorganisation und Strukturbildung: Dendriten*. Bochum, 2018
- [IKUe13] INOUE, R. ; KIMURA, R. ; UEDA, S. ; ET AL.: Applicability of Nonaqueous Electrolytes for Electrolytic Extraction of Inclusion Particles Containing Zr, Ti, and Ce. In: *ISIJ International* 53 (2013), Nr. 11, S. 1906–1912
- [IU Ae11] INOUE, R. ; UEDA, S. ; ARIYAMA, T. ; ET AL.: Extraction of Nonmetallic Inclusion Particles Containing MgO from Steel. In: *ISIJ International* 51 (2011), Nr. 12, S. 2050–2055
- [Jac77] JACOBI, H.: *Gießen und Erstarren von Stahl : Zusammenfassender Forschungsbericht - Teil I*. Düsseldorf : Generaldirektion Wissenschaftliche und Technische Information und Informationsmanagement, 1977

- [JC93] JIMBO, I. ; CRAMB, A. W.: The Density of Liquid Iron-Carbon Alloys. In: *Metallurgical transactions / B* 24 (1993), Nr. 1, S. 5–10
- [JF78] JANKE, D. ; FISCHER, W. A.: Deoxidation equilibria of cerium, lanthanum, and hafnium in liquid iron. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 49 (1978), Nr. 9, S. 425–430
- [JIK14] JANIS, D. ; INOUE, R. ; KARASEV, A. V.: Application of Different Extraction Methods for Investigation of Nonmetallic Inclusions and Clusters in Steels and Alloys. In: *Advances in Materials Science and Engineering* 2014 (2014), Nr. 2, S. 1–7
- [JMMe85] JEITSCHKO, W. ; MEISEN, U. ; MILLER, M. H. ; ET AL.: über LaCo₂P₂ und andere Neue Verbindungen mit ThCr₂Si₂- und CaBe₂Ge₂-Struktur. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 527 (1985), Nr. 8, S. 73–84
- [KB13] KIM, K.-H. ; BAE, C.-M.: Reduction of segregation during casting of 100Cr6 bearing steel by cerium inoculation. In: *Metals and Materials International* 19 (2013), Nr. 3, S. 371–375
- [KCF67] KATTAMIS, T. Z. ; COUGHLIN, J. C. ; FLEMINGS, M. C.: Influence of Coarsening on Dendrite Arm Spacing of Al-Cu Alloys. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. AIME, 1967, S. 1504–1511
- [Kee13] KEENE, B. J.: Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys. In: *International Materials Reviews* 33 (2013), Nr. 1, S. 1–37
- [KF86] KURZ, W. ; FISHER, D. J.: *Fundamentals of solidification*. 2. printing. Aedermannsdorf : Trans Tech Publ, 1986
- [KKFe06] KANNO, T. ; KANG, I. ; FUKUDA, Y. ; ET AL.: In: *AFS Trans.* (2006), Nr. 06
- [KMMe83] KASAMA, A. ; MCLEAN, A. ; MILLER, W. A. ; ET AL.: Surface Tension of Liquid Iron and Iron-Oxygen Alloys. In: *Canadian Metallurgical Quarterly* 22 (1983), Nr. 1, S. 9–17

- [KU57] KOZAKEVITCH, P. ; URBAIN, G.: Surface Tension of Pure Liquid Iron, Cobalt and Nickel at 1550°C. In: *J. Iron Steel Res. Inst.* (1957), Nr. 186, S. 167–173
- [Küp65] KÜPFER, R.: Metallurgische und giessereitechnische Einflussfaktoren bei der Rissbildung in Stahlguss-Stücken. In: *Schweizerische Bauzeitung* 83 (1965)
- [LDRe12] LEKAKH, S. N. ; DASH, A. ; RICHARDS, V. L. ; ET AL.: Effect of Ni on the fluidity of Cr-Mo steels. In: *Proceedings of the American Foundry Society* (2012), S. 1–8
- [Le 87] LE CHATELIER, H.: *De l'identite des lois de l'equilibre dans les phenomenes physiques, chimiques et mecaniques*. Paris : Administration des deux revues, 1887
- [Li10] LI, S.: *Hot Tearing in Cast Aluminum Alloys*. Worcester, Worcester Polytechnic Institute, Dissertation, 2010
- [LLJ12] LIU, H.-L. ; LIU, C.-J. ; JIANG, M.-F.: Effect of rare earths on impact toughness of a low-carbon steel. In: *Materials & Design* 33 (2012), S. 306–312
- [LMHe09] LIN, Z. ; MONROE, C. A. ; HUFF, R. K. ; ET AL.: Prediction of hot tear defects in steel castings using a damage based model. In: *Modeling of Casting, Welding, and Advanced Solidification Processes XII* (2009)
- [LMK77] LANGER, J. S. ; MÜLLER-KRUMBHAAR, J.: Stability effects in dendritic crystal growth. In: *Journal of Crystal Growth* 42 (1977), S. 11–14
- [LMR⁺88] LI, H. ; MCLEAN, A. ; RUTTER, J. W. ; ; ET AL.: Influence of rare earth metals on the nucleation and solidification behavior of iron and 1045 steel. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 19 (1988), Nr. 3, S. 383–395
- [LR11] LEKAKH, S. N. ; RICHARDS, V. L.: Determining Solidification Parameters of Alloy Steels. In: *Proceedings of the American Foundry Society* (2011), S. 1–8

- [LRSe10] LEKAKH, S. N. ; RICHARDS, V. L. ; SCHULTE, A. M. ; ET AL.: Fe-Mn-Al-C austenitic steels treated by Ca and Ce. (2010)
- [Luy81] LUYCKX, L. A.: The Rare Earth Metals in Steel. In: GSCHNEIDNER, Karl A. (Hrsg.): *Industrial applications of rare earth elements* Bd. 164. Washington, DC : American chemical society, 1981 (ACS Symposium Series), S. 43–78
- [LWC14] LIU, Y. ; WANG, L. ; CHOU, K.: Effect of cerium on the cleanliness of spring steel used in fastener of high-speed railway. In: *Journal of Rare Earths* 32 (2014), Nr. 8, S. 759–766
- [MB05] MONROE, C. A. ; BECKERMAN, C.: Development of a hot tear indicator for steel castings. In: *Mater. Sci. Eng. A* 413-414 (2005), S. 30–36
- [MFMe93] MORRIS, B. C. ; FLAVELL, W. R. ; MACKRODT, W. C. ; ET AL.: Lattice parameter changes in the mixed-oxide system $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$: A combined experimental and theoretical study. In: *J. Mater. Chem.* 3 (1993), Nr. 10, S. 1007–1013
- [Mic01] MICHALSKI, L. (Hrsg.): *Temperature Measurement*. 2nd ed. Chichester and New York : J. Wiley, 2001
- [MLK10] MIETTINEN, J. ; LOUHENKILPI, S. ; KYTÖNEN, H. and .: IDS: Thermodynamic–kinetic–empirical tool for modelling of solidification, microstructure and material properties. In: *Mathematics and Computers in Simulation* 80 (2010), Nr. 7, S. 1536–1550
- [MMK96] MILLS, K. C. ; MONAGHAN, B. J. ; KEENE, B. J.: Thermal conductivities of molten metals: Part 1 Pure metals. In: *International Materials Reviews* 41 (1996), Nr. 6, S. 209–242
- [MS64] MULLINS, W. W. ; SEKERKA, R. F.: Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 2, S. 444–451
- [MS09] MALEKAN, M. ; SHABESTARI, S. G.: Effect of Grain Refinement on the Dendrite Coherency Point during Solidification of the A319 Aluminum Alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009), Nr. 13, S. 3196–3203

- [NFFe08] NAVEAU, P. ; FISCHBACH, J.-P. ; FLORES, V. ; ET AL.: Industrial tests of the Hollow Jet Nozzle on the ArcelorMittal Isbergues slab caster. In: *Revue de Métallurgie* 105 (2008), Nr. 10, S. 513–519
- [NGVe09] NORDSTRAND, E. F. ; GRONG, Ø. ; VAN DER EIJK, C. ; ET AL.: ISIJ Int. 49(11): 1678–1685 (2009). In: *ISIJ International* 49 (2009), Nr. 11, S. 1678–1685
- [NOHe82] NURI, Y. ; OHASHI, T. ; HIROMOTO, T. ; ET AL.: Solidification Microstructure of Ingots and Continuously Cast Slabs Treated with Rare Earth Metal. In: *ISIJ International* 22 (1982), Nr. 6, S. 399–407
- [Nor09] NORDSTRAND, E. F.: *The Metallurgical Foundation for Manufacturing of CeS-Based Grain Refiners for Steels*. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology, Ph.D. thesis, 2009
- [OBTe93] ONINK, M. ; BRAKMAN, C. M. ; TICHELAAR, F. D. ; ET AL.: The lattice parameters of austenite and ferrite in FeC alloys as functions of carbon concentration and temperature. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 29 (1993), Nr. 8, S. 1011–1016
- [Oet89] OETERS, F.: *Metallurgie der Stahlherstellung*. Berlin : Springer, 1989
- [ONK73] OGINO, K. ; NOGI, K. ; KOSHIDA, Y.: Effect of Oxygen on the Wettability of Solid Oxide with Molten Iron. In: *Tetsu-to-Hagane* 59 (1973), Nr. 10, S. 1380–1387
- [OT82] OGAWA, T. ; TSUNETOMI, E.: Hot Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steels. In: *Welding J.* 61 (1982), Nr. 3
- [PBKe12] PABEL, T. ; BOZORGI, S. ; KNEISSL, C. ; ET AL.: Änderung der Warmrissneigung bei AlSi7MgCu Legierungen in Abhängigkeit vom Kupfer- und Magnesiumgehalt. In: *Metall* 66 (2012), S. 336–341
- [Pet11] PETZOLD, L.: *Gefüge-Eigenschaftsrelationen dünnwandig erstarrter Eisenlegierungen*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2011

- [PF66] PIWONKA, T. S. ; FLEMINGS, M. C.: Pore Formation in Solidification. In: *Trans. AIME* (1966), Nr. 236, S. 1157–1165
- [Piw61] PIWOWARSKI: *Hochwertiges Gußeisen*. S.I. : Springer, 1961
- [Plu87] PLUSCHKELL, W.: EMK-Messungen in Stahlschmelzen bei kleinen Sauerstoffgehalten. In: *PCS 78 - 7emes Journées Internationales de Sidérurgie* Bd. 78, 1987, S. 110–114
- [PS65] PLÖCKINGER, Erwin ; STRAUBE, Harald: *Die Edeltahlerzeugung: Schmelzen Gießen Prüfen*. Zweite, vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Vienna, 1965
- [PUVe10] PERSSON, P. E. ; UDROIU, A. ; VOMACKA, P. ; ET AL. ; WORLD FOUNDRYMEN ORGANIZATION AND WORLD FOUNDRY CONGRESS (Hrsg.): *Proceedings of 69th World Foundry Congress [WFC 2010]*. 69. Hangzhou: World Foundrymen Organization and World Foundry Congress, 2010
- [PZCe16] PAN, F. ; ZHANG, J. ; CHEN, H.-L. ; ET AL.: Effects of Rare Earth Metals on Steel Microstructures. In: *Materials* 9 (2016), Nr. 6, S. 417
- [Qiy86] QIYONG, H.: Physicochemical characteristics of rare earth elements in ironmaking and steelmaking. In: *Journal of the Less Common Metals* 126 (1986), S. 73–82
- [RA99] ROBERTS-AUSTEN, W. C.: *The Metallographist*. Bd. 2. London : Boston Testing Laboratories, 1899
- [RBDe18] RODRIGUEZ, F. J. ; BOCCARDO, A. D. ; DARDATI, P. M. ; ET AL.: Thermal expansion of a Spheroidal Graphite Iron: A micromechanical approach. In: *Finite Elements in Analysis and Design* 141 (2018), S. 26–36
- [RDG99] RAPPAZ, M. ; DREZET, J.-M. ; GREMAUD, M.: A new hot-tearing criterion. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999), Nr. 2, S. 449–455
- [Rib14] RIBITSCH, V.: *Vorlesungsskriptum der Universität Graz*. Graz, 2014

- [RS62a] RÖPKE, W. D. ; SABÉ, A.: Das Fließvermögen bei unlegierten und molybdänlegierten Stählen. In: RÖPKE, W. D. (Hrsg.) ; SABÉ, A. (Hrsg.): *Das Fließvermögen und die Warmrißneigung von Stahl mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses von hohen Molybdängehalten*. Wiesbaden and s.l. : VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1962 (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen), S. 8–22
- [RS62b] RÖPKE, W. D. (Hrsg.) ; SABÉ, A. (Hrsg.): *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*. Bd. 1093: *Das Fließvermögen und die Warmrißneigung von Stahl mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses von hohen Molybdängehalten*. Wiesbaden and s.l. : VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1962
- [Ruh58] RUHFUS, H.: *Stahleisen-Bücher*. Bd. Bd. 15: *Wärmebehandlung der Eisenwerkstoffe*. Düsseldorf : Stahleisen, 1958
- [Sch82] SCHUBERT, H.: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Berlin : Springer, 1982
- [Sch83] SCHWERTDFEGER, K.: Present state of oxygen control in aluminum deoxidized steel. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 54 (1983), Nr. 3, S. 87–98
- [SDN97] SCHÜRMANN, E. ; DJURDJEVIC, M. ; NEDELJKOVIC, L.: Calculation of liquidus temperature of low and high alloyed iron base melts from their chemical composition by means of the equivalence factors. In: *Steel Research* 68 (1997), Nr. 3, S. 101–106
- [SG64] SAVITZKY, A. ; GOLAY, M. J. E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), Nr. 8, S. 1627–1639
- [Shi18] SHI, W.: Vmet-Analyse von Aluminium-Gusslegierungen: Grundlagen, Anwendung und statistische Analyse. In: *Giesserei* 105 (2018), Nr. 1, S. 60–68
- [Sin18] SINTERCAST: *Sampling Cup*. <https://sintercast.com/investor/business-model>. Version: 2018
- [SLve10] SCHULTE, A. M. ; LEKAKH, S. N. ; VAN AKEN, D. C. ; ET AL.: Phosphorus Mitigation in Cast Lightweight Fe-Mn-Al-C Steel

- (10-057). In: AMERICAN FOUNDRY SOCIETY (Hrsg.): *Transactions of the American Foundry Society*. Schaumburg, Ill. : American Foundry Society, 2010, S. 451–464
- [Ste15a] STEFANESCU, D. M.: *Science and Engineering of Casting Solidification*. 3rd ed. 2015. Cham, s.l. : Springer International Publishing, 2015
- [Ste15b] STEFANESCU, D. M.: Thermal Analysis—Theory and Applications in Metalcasting. In: *International Journal of Metalcasting* 9 (2015), Nr. 1, S. 7–22
- [Sti18] STIELER, F.: *Verbesserung des Reinheitsgrads eines im Stranggussverfahren hergestellten 100Cr6*. Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität Clausthal, Masterthesis, 2018
- [Szy08] SZYSZKOWSKI, B.: Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 64 (1908), Nr. 1, S. 385–414
- [The01] THEWLIS, G.: *Steel composition and microstructure*. 2001. – WO/2001/066813
- [Thi97] THIERY, D.: Aluminiumfreier Wälzlagerstahl. In: *Stahl und Eisen* 117 (1997), Nr. 8, S. 79–89
- [Tho71] THORNTON, P. A.: The influence of nonmetallic inclusions on the mechanical properties of steel: A review. In: *Journal of Materials Science* 6 (1971), Nr. 4, S. 347–356
- [Tou70] TOULOUKIAN, Y. S.: *Thermophysical properties of matter*. Bd. the TPRC data series; a comprehensive compilation of data / Yeram Sarkis Touloukian Hrsg.. Thermophysical Properties Research Center ; Vol. 1: *Thermal conductivity: Metallic elements and alloys*. New York, NY : IFI/Plenum, 1970
- [Tro56] TROMBE, F.: Les Métaux des terres rares. In: *Revue de Métallurgie* 53 (1956), Nr. 1, S. 1–36
- [TSh93] TANAKA, M. ; SHISHIDO, T. ; HORIUCHI, H. ; ET AL.: Structure studies of CeAlO₃. In: *Journal of Alloys and Compounds* 192 (1993), Nr. 1-2, S. 87–89

- [TTKSe61] TSIN-TAN, W. ; KARASEW, R. A. ; SAMARIN, A. M. ; ET AL.: Oberflächenspannungen von Fe-S-C, Fe-Mn-S und Fe-Mn-C-Schmelzen. In: *Izvestija Akademii Nauk SSSR* (1961), Nr. 1, S. 15–19
- [Tut12] TUTTLE, R. B.: Thermal Analysis study of heterogeneous nuclei in stainless steels. In: *International Journal of Metalcasting* 6 (2012), Nr. 1, S. 27–34
- [Tut15] TUTTLE, R. B.: Rare Earth Grain Refiner Addition Methods. In: *Proceedings of the American Foundry Society* (2015)
- [TW27] THIELMANN, H. ; WIMMER, A.: Über die innere Reibung von flüssigem Roheisen. In: *Stahl und Eisen* 47 (1927), S. 389–399
- [Van04] VAN DER EIJK, C. ; SINTEF MATERIALS TECHNOLOGY (Hrsg.): *INGROS: Final Technical Report*. Trondheim, 2004
- [VHKe11] VAN DER EIJK, C. ; HAAKONSEN, F. ; KLEVAN, O. S. ; ET AL.: Development of Grain Refiner Alloys for Steels. (2011)
- [VK76] VAHED, A. ; KAY, D.A.R.: Thermodynamics of rare earths in steelmaking. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 7 (1976), Nr. 3, S. 375–383
- [VKBe62] VISHKAREV, A. F. ; KRYAKOVSKII, S. A. ; BLIZNYUKOV, S. A. ; ET AL.: Einfluß von Seltene-Erden-Elementen auf die Oberflächenspannung von flüssigem Eisen. In: *Cernaja Metallurgija* (1962), Nr. 3, S. 60–66
- [VKBe65] VISHKAREV, A. F. ; KRYAKOVSKII, S. A. ; BLIZNYUKOV, S. A. ; ET AL.: Influence of rare-earth elements on the surface tension of liquid iron. In: BELYAEV, A. I. (Hrsg.): *Surface Phenomena in Metallurgical Processes*. Boston, MA : Springer New York, 1965, S. 166–171
- [Vog02] VOGEL, M. E.: *Messung und Modellierung der Sauerstoffaktivität in Schmelzen aus hochlegiertem Stahlguss*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2002
- [VR17] VANDERSLUIS, E. ; RAVINDRAN, C.: Comparison of Measurement Methods for Secondary Dendrite Arm Spacing. In: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 6 (2017), Nr. 1, S. 89–94

- [VW01] VAN DER EIJK, C. ; WALMSLEY, J.: *Grain refinement of fully austenitic stainless steels using a Fe-Cr-Si-Ce master alloy*. Phoenix (AZ), 11.-14.11.2001 (59th Electric furnace and 19th process technology conferences)
- [VWKG01] VAN DER EIJK, C. ; WALMSLEY, J. ; GRONG, Ø. ; KLEVAN, O. S.: *Grain Refinement of fully Austenitic Stainless Steels Using a Fe-Cr-Si-Ce Master Alloy*. 11.2001
- [Wäc18] WÄCHTER, D.: *Wirkweise des Poliermittelträgers beim Polieren optischer Gläser*. Apprimus Wissenschaftsverlag, 2018
- [Wan06] WANG, W.: *Simulation des Erstarrungsprozesses und des Inline-Walzens von im Strang gegossenen Stahlknüppeln mit flüssigem Kern*. Aachen, Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 27.01.2006
- [Wan18] WANG, X.: *Microsegregation and high temperature properties of high manganese steels*. Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität Clausthal, Dissertation, 2018
- [Web05] WEBER, R.: *International studies in science and engineering*. Bd. [3]: *Vorlesungen zur Wärmeübertragung*. Clausthal-Zellerfeld : Papierflieger, 2005
- [WKGe14] WALKER, P. F. F. ; KERRIGAN, A. ; GREEN, M. ; ET AL.: Modeling of Micro-Segregation in a 1C-1.5Cr Type Bearing Steel. In: BESWICK, J. M. (Hrsg.): *Bearing Steel Technologies: 10th Volume, Advances in Steel Technologies for Rolling Bearings*. West Conshohocken : ASTM International, 2014, S. 1–27
- [WLJe06] WANG, L. ; LIN, Q. ; JI, J. ; ET AL.: New study concerning development of application of rare earth metals in steels. In: *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006), S. 384–386
- [WLWe11] WANG, M. ; LI, Y. ; WANG, Z. ; ET AL.: Effect of rare earth elements on the thermal cracking resistance of high speed steel rolls. In: *Journal of Rare Earths* 29 (2011), Nr. 5, S. 489–493
- [WLYe08] WANG, L.-M. ; LIN, Q. ; YUE, L.-J. ; ET AL.: Study of application of rare earth elements in advanced low alloy steels. In: *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008), Nr. 1-2, S. 534–537

- [WMSe07] WANG, M. ; MU, S. ; SUN, F. ; ET AL.: Influence of Rare Earth Elements on Microstructure and Mechanical Properties of Cast High-Speed Steel Rolls. In: *Journal of Rare Earths* 25 (2007), Nr. 4, S. 490–494
- [WR61] WASCHTSCHENKO, K. I. ; RUDOJ, A. P.: Einfluß von Kohlenstoff und Silizium auf die Oberflächenspannung des Gußeisens. In: *Cernaja Metallurgija* (1961), Nr. 3, S. 11–15
- [WSP15] WILTHAN, B. ; SCHÜTZENHÖFER, W. ; POTTLACHER, G.: Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Five Different Steel Alloys in the Solid and Liquid Phases. In: *International Journal of Thermophysics* 36 (2015), Nr. 8, S. 2259–2272
- [WSPe11] WEN, B. ; SONG, B. ; PAN, N. ; ET AL.: Influence of Ce on Characteristics of Inclusions and Microstructure of Pure Iron. In: *Journal of Iron and Steel Research, International* 18 (2011), Nr. 2, S. 38–44
- [WT01] WON, Y.-M. ; THOMAS, B. G.: Simple model of microsegregation during solidification of steels. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001), Nr. 7, S. 1755–1767
- [YGLe99] YANG, Q. X. ; GAO, Y. W. ; LIAO, B. ; ET AL.: Discussion of inclusions as heterogeneous nuclei of primary austenite of medium-high carbon steel during hardfacing. In: *Journal of Rare Earths* 18 (1999), Nr. 2, S. 138–141
- [YOG12] YUAN, L. ; O’SULLIVAN, C. ; GOURLAY, C. M.: Exploring dendrite coherency with the discrete element method. In: *Acta Materialia* 60 (2012), Nr. 3, S. 1334–1345
- [Zak16] ZAK, H.: *Optimierung von höchstfesten AlZnMgCu-Legierungen für den Kokillenguss*. Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität Clausthal, Dissertation, 2016
- [Zha04] ZHANG, J.: Hot tearing in directionally solidified Ni-based superalloys. In: *Superalloys 2004* (2004), S. 727–733
- [ZHHe09] ZHEN, Z. ; HORT, N. ; HUANG, Y. D. ; ET AL.: Quantitative Determination on Hot Tearing in Mg-Al Binary Alloys. In: *Materials Science Forum* 618-619 (2009), S. 533–540

- [ZMWe17] ZHOU, Y. ; MAO, P. ; WANG, Z. ; ET AL.: Investigations on Hot Tearing Behavior of Mg-7Zn-xCu-0.6Zr Alloys. In: *Acta Metallurgica Sinica* 53 (2017), S. 851–860
- [ZT14] ZAK, H. ; TONN, B.: *Beschreibung des Vorhabens: AlZnMgCu-Legierungen*. Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität Clausthal, Projektantrag, 2014
- [ZYFe12] ZHOU, X. ; YIN, X. ; FANG, F. ; ET AL.: Influence of rare earths on eutectic carbides in AISI M2 high speed steel. In: *Journal of Rare Earths* 30 (2012), Nr. 10, S. 1075–1078

Anhang

Tabelle 5.1: Einige Atom- und Ionenradien grenzflächenaktiven Elemente

Element	Atomradius empirisch /pm	Atomradius errechnet /pm	Kovalenter Radius /pm	Ionenradius /pm	Oxidationsstufe (häufigste erstgenannt)
Eisen	140	156	125	Fe ²⁺ 78 ; Fe ³⁺ 65	III; II; VI; 0; -II
Sauerstoff	60	48	73	O ²⁻ 140	-II
Schwefel	100	88	102	S ²⁻ 184	VI; IV; II; -II
Selen	115	103	116	Se ⁴⁺ 198	IV; VI; -II
Tellur	140	123	135	Te ⁴⁺ 221	IV; VI; -II
Stickstoff	65	56	75	N ³⁻ 171	-III; V; IV; II; II
Cer		185	204	Ce ³⁺ 101 ; Ce ⁴⁺ 87	III; IV
Lanthan		195	207	La ³⁺ 103	III

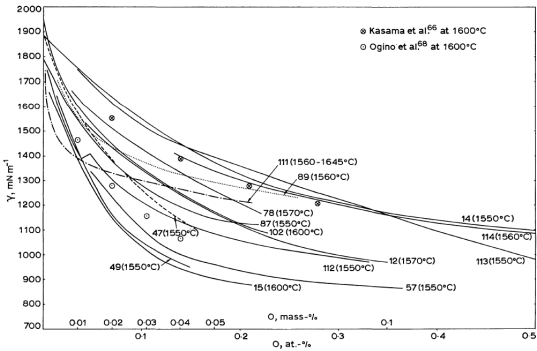


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Oberflächenspannung im System Fe-O vom Sauerstoffgehalt [Kee13]

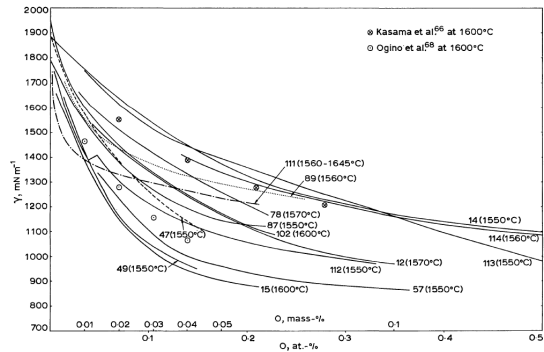


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Oberflächenspannung im System Fe-S vom Schwefelgehalt [Kee13]

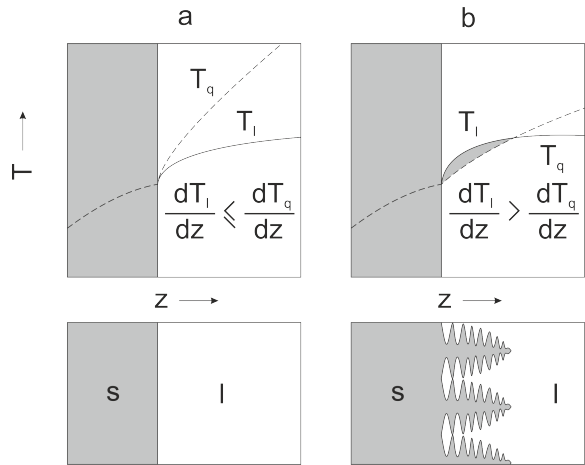


Abbildung 5.3: Einfluss des Temperaturgradienten auf die konstitutionelle Unterkühlung

Garantierte Präzision und Nachweisgrenzen Fe-Basis

Element	Al	As	B	Bi	C	Cs	Ce	Co	Cr	Cu
Anzahl Linien					2			2	2 + 1	2
Bereich:										
Konz.-Bereich der Linien	0,0005-2	0,0003-0,2	0,0001-1	0,0003-0,3	0,0001-7	0,0001-0,3	0,0004-0,3	0,0002-30	0,002-40	0,00005-10
Kalibrationsbereich	0,0001-2	0,0003-0,2	0,0001-0,1	0,0003-0,04	0,0002-4,4	0,0001-0,012	0,0002-0,12	0,0002-18	0,0015-32	0,0001-8
Nachweisgrenze (ppm)										
Standard 3x So (ppm)	2	4	1	10	5	0,5	12	10	5	1,5
TRS Option 3x So (ppm)	0,5	3	0,7	3	1	0,3	4	2	2,1	0,5
Konz. Level%	Präzision 1xSD (%)									
0,001	0,0005 x	0,00015	0,00005	0,00015 x	0,00005	0,00006	0,0002 x	0,0001 x	0,0002	0,0001
0,002	0,0001	0,0002	0,00005	0,00015 x	0,00008	0,00012	0,0003 x	0,0001 x	0,0002	0,0001
0,005	0,00015	0,0003	0,00007	0,0002 x	0,0002	0,0003	0,0004	0,0002 x	0,0002	0,0001
0,01	0,0003	0,0005	0,0001	0,001	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0002
0,02	0,0006	0,0007	0,0002	0,001	0,0005		0,001	0,0004	0,0004	0,0003
0,05	0,0008	0,001		0,0015	0,001		0,0025	0,0006	0,0005	0,001
0,1	0,001				0,002			0,001	0,001	0,0015
0,2		0,002						0,002	0,0015	0,002
0,3	0,003				0,0025			0,003	0,0015	0,003
0,5	0,005				0,004			0,004	0,003	0,004
1	0,008				0,008			0,006	0,004	0,008
2					0,01			0,012	0,015	0,015
4					0,02			0,03	0,015	0,03
5								0,03	0,015	0,04
10								0,06	0,03	0,05
20								0,12	0,06	
30									0,07	
40									0,12	

Legende: x = mit TRS-Option mögliche Präzision; Präzisionsdaten gelten für homogene, korrekt vorbereitete Proben; Standardabweichungen basieren auf 10 aufeinander folgenden Messungen; t = Linie für Spurengehalte

Element	La	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	P	Pb	S
Anzahl Linien			2 + 1	2 (3)			3			
Bereich:										
Konz.-Bereich der Linien	0,0001-0,1	0,0001-0,2	0,0001-30	0,0002-10 (15)	0,0006-1	0,0002-5	0,0003-50	0,0002-2,7	0,0002-0,5	0,0001-0,5
Kalibrationsbereich	0,0001-0,027	0,0002-0,12	0,0003-20	0,0006-9,5	0,0005-0,4	0,0002-3	0,0003-46	0,0002-2,7	0,0002-0,34	0,0003-0,3
Nachweisgrenze (ppm)										
Standard 3x So (ppm)	5 x	2	3 (t) 5 x	3		3	10	3	10	2
TRS Option 3x So (ppm)	1	0,2 x	1 (t) 5 x	2	6	2	3	2	2	2
Konz. Level%	Präzision 1xSD (%)									
0,001	0,0001		0,0001 t	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001
0,002		0,0002	0,0001 t	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002
0,005		0,0003	0,0001 t	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003
0,01	0,0005	0,0005	0,0002 t	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,001	0,0005
0,02		0,001	0,0004	0,0006	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0012	0,001
0,05		0,0015	0,0007	0,001	0,001	0,0015	0,0008	0,001	0,0025	0,002
0,1		0,003	0,0009	0,0015	0,0015	0,002	0,001	0,0015	0,004	0,004
0,2			0,0014	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002	0,008	0,008
0,3			0,0025	0,003	0,003	0,004	0,0025	0,003	0,0012	0,01
0,5			0,003	0,003		0,005	0,003	0,006		
1			0,006	0,006		0,008	0,006	0,014		
2			0,014	0,012		0,02	0,01			
4			0,025	0,025		0,04	0,02			
5			0,04	0,04		0,05	0,03			
10			0,05	0,06			0,05			
20			0,12							
30							0,16			
40										

Legende: x = mit TRS-Option mögliche Präzision; Präzisionsdaten gelten für homogene, korrekt vorbereitete Proben; Standardabweichungen basieren auf 10 aufeinander folgenden Messungen; t = Linie für Spurengehalte

Abbildung 5.4: Analytische Nachweisgrenzen des SpectroMaxX für die Basis-kalibration

Element	Sb	Se	Si	Sn	Ta	Te	Ti	V	W	Zn	Zr
Anzahl Linien	2							1 (2)			
Bereich:											
Konz.-Bereich der Linien	0,0005-0,5	0,0005-0,5	0,0003-20	0,0003-1	0,002-4	0,0005-0,3	0,0001-3	0,0001-5 (10)	0,001-20	0,0001-0,3	0,0001-0,5
Kalibrationsbereich	0,0005-0,2	0,0001-0,12	0,0003-19	0,00003-0,25	0,0015-0,75	0,0002-0,07	0,0001-2,8	0,0001-10	0,001-20	0,0001-0,04	0,0001-0,2
Nachweisgrenze (ppm)											
Standard 3x So (ppm)	10	5	10	3	30	10	2	3	20	1	10
TRS Option 3x So (ppm)	5	5	3	3	15	5	1	1	10	1	2
Konz. Level%	Präzision 1xSD (%)										
0,001	0,0003 x	0,0003	0,0003	0,0002	0,0005 x	0,0003 x	0,0001	0,0001 1	0,0006 x	0,00005	0,0001
0,002	0,0003 x	0,0003	0,0003	0,0002	0,0007 x	0,0004 x	0,0001	0,0001 1	0,0006 x	0,0001	0,0002
0,005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002	0,0007 x	0,0005 x	0,0002	0,0002	0,0006 x	0,0002	0,0003
0,01	0,0005	0,0004	0,0002	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,0002	0,0006 x	0,0004	0,0005
0,02	0,0008	0,0005	0,0004	0,002	0,001	0,0004	0,0004	0,0004	0,001	0,0008	0,0008
0,05	0,0015	0,0008	0,0005	0,002	0,002	0,0007	0,001	0,0015	0,002	0,0012	
0,1		0,0025	0,002	0,003		0,0015	0,0015	0,0015			0,002
0,2		0,003	0,004	0,003		0,0035	0,002	0,002			
0,3		0,004	0,0075	0,004		0,005	0,0025	0,003			
0,5		0,006		0,005		0,006	0,003	0,004			
1		0,01					0,01	0,006	0,008		
2		0,02		0,02				0,012	0,016		
4								0,032	0,03		
5								0,04	0,04		
10									0,05		
20									0,12		
30											
40											

Legende: x = mit TRS-Option mögliche Präzision; Präzisionsdaten gelten für homogene, korrekt vorbereitete Proben; Standardabweichungen basieren auf 10 aufeinander folgenden Messungen; t = Linie für Spurengehalte

Abbildung 5.5: Analytische Nachweisgrenzen des SpectroMaxX für die Basis-kalibration

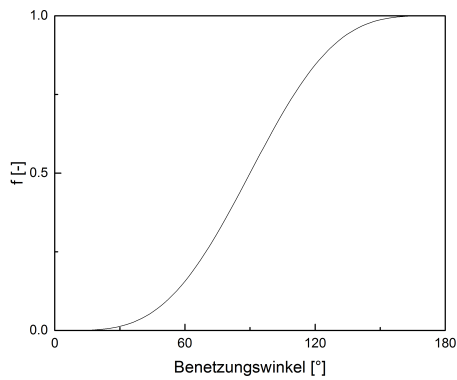


Abbildung 5.6: Abhängigkeit von f vom Benetzungswinkel

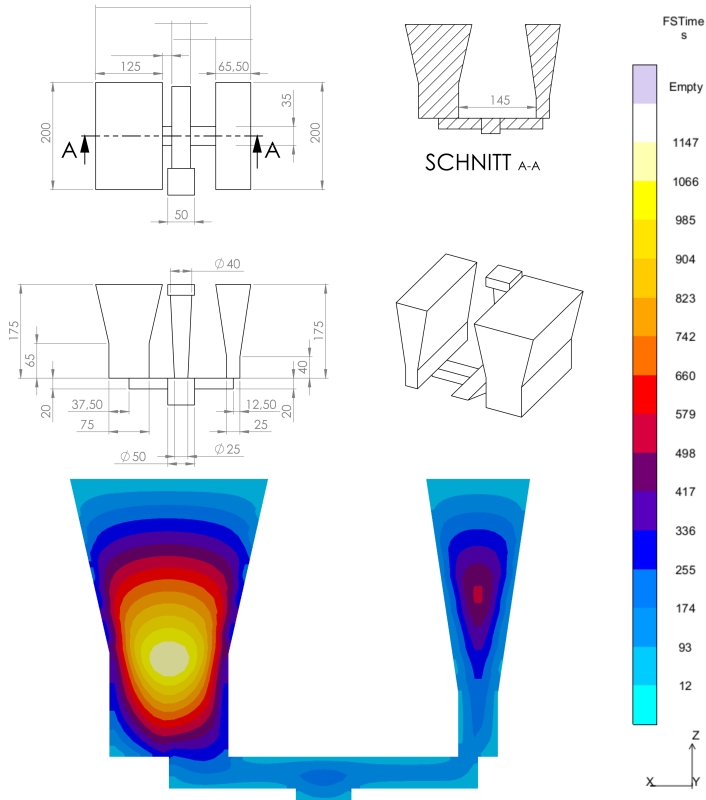


Abbildung 5.7: Dimensionen des Modells zur Untersuchung des Einflusses der Erstarrungszeit simuliert mit MagmaSoft Version

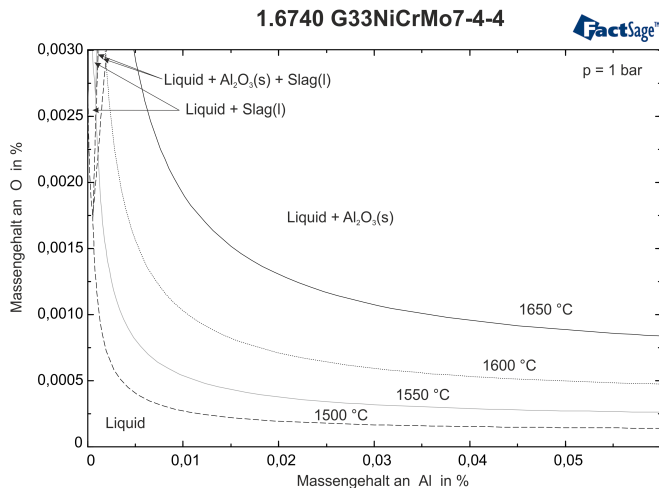


Abbildung 5.8: Desoxidationsgleichgewicht des Stahls 1.6740 für verschiedene Temperaturen berechnet mit FactSage

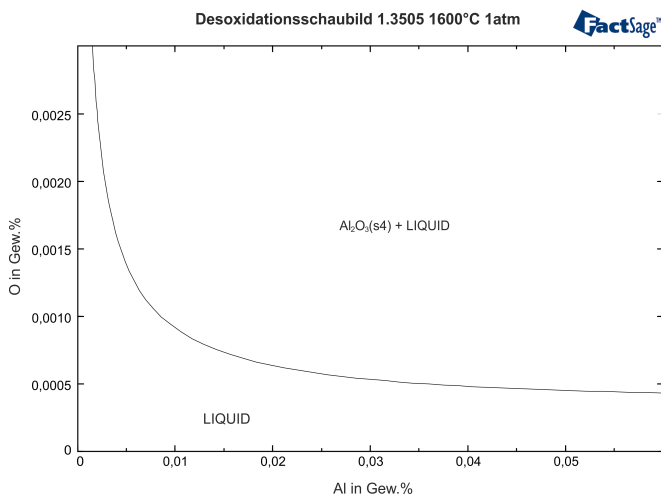


Abbildung 5.9: Desoxidationsgleichgewicht des Stahls 1.3505 bei 1600 °C mit FactSage

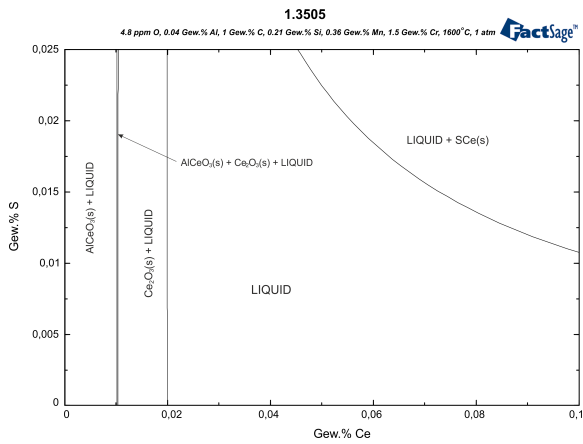


Abbildung 5.10: Ausscheidungen in Abhängigkeit von Cer und Schwefelgehalt für den Stahl 1.3505 mit 0,04 Gew.-% Al gerechnet mit FACTSAGE

Tabelle 5.2: Verwendete Wirkungsparameter f_i^j nach [ES92, Här83, Qiy86]

Element	Gehalt	Wirkungsparameter	Wert	Wirkungsparameter	Wert
Al	0.004	f_S^{Al}	0.035	f_O^{Al}	-3.9
B	0.0028	f_S^B	0.13	f_O^B	-2.6
C	0.042	f_S^C	0.11	f_O^C	-0.45
Ca	0.0019	f_S^{Ca}		f_O^{Ca}	
Ce	0.01	f_S^{Ce}	-2.36	f_O^{Ce}	-12.1
Co	0.11	f_S^{Co}	0.0026	f_O^{Co}	0.008
Cr	26	f_S^{Cr}	-0.013	f_O^{Cr}	-0.04
Cu	0.022	f_S^{Cu}	-0.0084	f_O^{Cu}	-0.013
Mg	0.0115	f_S^{Mg}		f_O^{Mg}	
Mn	1.54	f_S^{Mn}	-0.026	f_O^{Mn}	-0.021
Mo	1.39	f_S^{Mo}	0.0027	f_O^{Mo}	0.0035
N	0.064	f_S^N	0.01	f_O^N	0.057
Ni	4.72	f_S^{Ni}	0	f_O^{Ni}	0.006
O	0.0089	f_S^O	-0.27	f_O^O	-0.2
P	0.018	f_S^P	0.029	f_O^P	0.07
S	0.016	f_S^S	-0.028	f_O^S	-0.133
Si	0.7	f_S^{Si}	0.063	f_O^{Si}	-0.131
		Wirkungsparameter	Wert		
		f_C^{Ce}	-0.037		
		f_{Al}^{Ce}	-0.52		
		f_{Ce}^{Al}	-2.14		

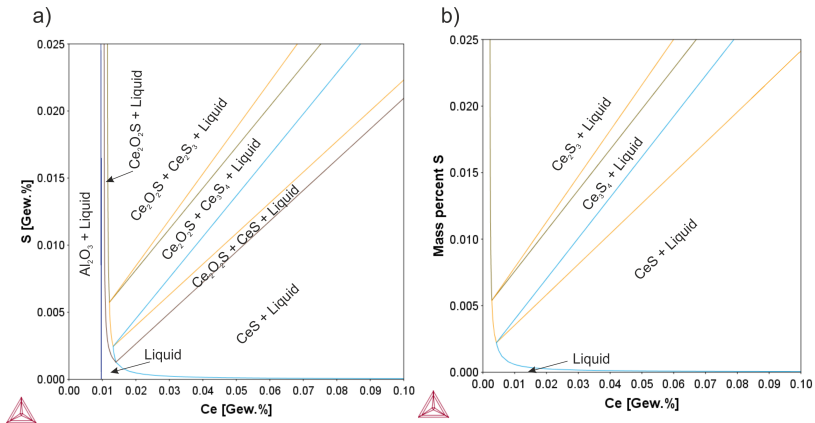


Abbildung 5.11: Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1495 °C für den STahl 1.6740 mit a) 0,015 Gew.% Al + 10 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al

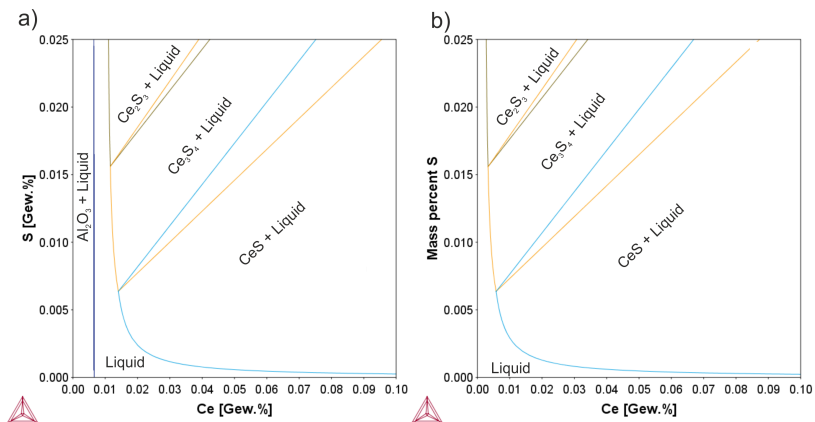


Abbildung 5.12: Ausscheidungscharakteristik in Abhängigkeit vom Schwefel- und Cergehalt bei 1600 °C für den Stahl 1.6740 mit a) 0,015 Gew.% Al + 10 ppm O und b) 0,04 Gew.% Al

Tabelle 5.3: Zuordnung der Einschlüsse nach im VMET Verfahren

Einschlusstyp	Regel (Angaben in Atomprozent)
MnS	$\text{Mn} > 30$ $\text{S} > 20$
MnSiO ₃	$\text{Mn} > 20$ $\text{Si} > 10$ und $\text{S} < 20$
MnO	$\text{Mn} > 30$ und $\text{S} < 20$ und $\text{Al} < 25$
Al ₂ O ₃	$\text{Al} > 25$ und $\text{Mn} < 25$
MnO-Al ₂ O ₃	$\text{Mn} > 25$ und $\text{Al} > 25$ und $\text{S} < 20$
TiO ₂	$\text{Ti} > 30$
CaS	$\text{Ca} > 30$ $\text{S} > 20$ und $\text{Mn} < 20$
MnS-CaS	$\text{Mn} > 15$ und $\text{Ca} > 15$ und $\text{S} > 20$
CaAl ₂ O ₄	$\text{Al} > 20$ $\text{Ca} > 15$ $\text{Si} < 20$ $\text{Mn} < 20$ $\text{S} < 20$
CaSiO ₃	$\text{Ca} > 20$ und $\text{Si} > 10$ und $\text{S} < 20$ und $\text{Al} < 20$ und $\text{Mn} < 20$
CaO-MnO	$\text{Ca} > 25$ und $\text{Mn} > 25$ und $\text{Si} < 20$ und $\text{Al} < 20$ und $\text{S} < 20$
CaO	$\text{Ca} > 30$ und $\text{S} < 20$
Spinel Type	$\text{Mg}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ca}) > 0.1$ und $\text{Al} > 30$ und $\text{Ca} < 20$
Unclassified MnS	$\text{Mn} > 25$ und $\text{S} > 10$ und $(\text{Al}+\text{Ca}) < 50$
CaAl Liquid	$(\text{Ca}+\text{Al}) > 20$ und $\text{Al}/\text{Ca} < 0.8$
CaAl Mushy	$(\text{Ca}+\text{Al}) > 20$ und $\text{Al}/\text{Ca} < 1.5$
CaAl Solid	$(\text{Ca}+\text{Al}) > 20$ und $\text{Al}/\text{Ca} < 3$
SiO ₂	$\text{Si} > 50$
Ce	$\text{Ce} > 5$
Unclassified	Rest

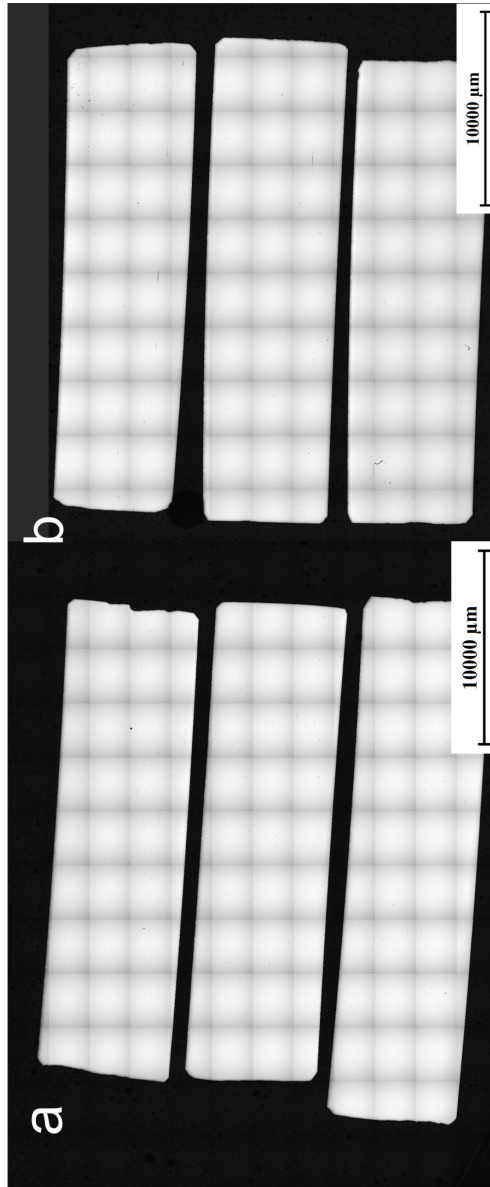


Abbildung 5.13: Querschliffe der Drahtproben a) 0 ppm Cer b) 20 ppm Cer

Tabelle 5.4: Gitterfehlpassungen verschiedener Verbindungen zum Austenit und Ferrit bei 1600 °C

Verbindung	Orientierung	Gitterkonstante 25 °C /Å	thermische Längenänderung /K · 10 ⁻⁶	Gitterkonstante 1600 °C /Å	$\delta_{(hkl)_m}^{(hkl)_s}$ Austenit /%	$\delta_{(hkl)_m}^{(hkl)_s}$ Ferrit /%	Quelle
Austenit δ -Ferrit		3,56 2,866	23 11	3,68 2,913			[YGLe99] [RBDel18]
AlCeO ₃ (a)	(100)/(100)[100]//[100]	3,767	10	3,827	3,82		[TSHe93]
AlCeO ₃ (c)	(100)/(100)[100]//[100]	3,797	10	3,853	4,65		[TSHe93]
Ce _{0,73} La _{0,27} O _{1,87}	(100)/(111)[001]//[100]	5,49	10	5,571	6,26		[MFMe93]
Ce ₂ S ₃ (a)	(100)/(100)[100]//[100]	8,64	13,2	8,809		0,4	[ABC14, GDZe18]
Ce ₃ S ₄ (a)	(100)/(100)[100]//[100]		12,3			0,4	[ABC14, GDZe18]
CeS (a)	(100)/(100)[100]//[100]	5,778	9,8-12,4	5,862-5,884		2;0,8	[ABC14, BT16]; [GDZe18]
CeO ₂ (a)	(100)/(100)[100]//[100]	5,411	12	5,507	6,3	8;5,6	[BT16]; [GDZe17]
Ce ₂ O ₃	(100)/(100)[100]//[100]	3,891	12	3,960	7		[BT16]
Ce ₂ O ₂ S	(100)/(100)[100]//[100]	4,053			11	1,2	[BA16, WSPe11]
La ₂ O ₃	(100)/(100)[100]//[100]				7		[BT16]
TiO	(100)/(100)[100]//[100]					3	[Nor09]
TiN	(100)/(100)[100]//[100]					4,6	[Nor09]
Al ₂ O ₃	(100)/(100)[100]//[100]				16	4,6	[Nor09, GDZe17]
α -Al ₂ O ₃	(100)/(100)[100]//[100]				16	4,6	[Nor09]
β -Si ₃ N ₄	(100)/(100)[100]//[100]					3,2	[Nor09]
ZrO ₂					6,6	7,8	[GDZe17]
W ₂ C					0,4	6,2	[GDZe17]
β -SiO ₂					0,96	7	[GDZe17]
					1,9	8,1	[GDZe17]
					1,9	8,1	[GDZe17]

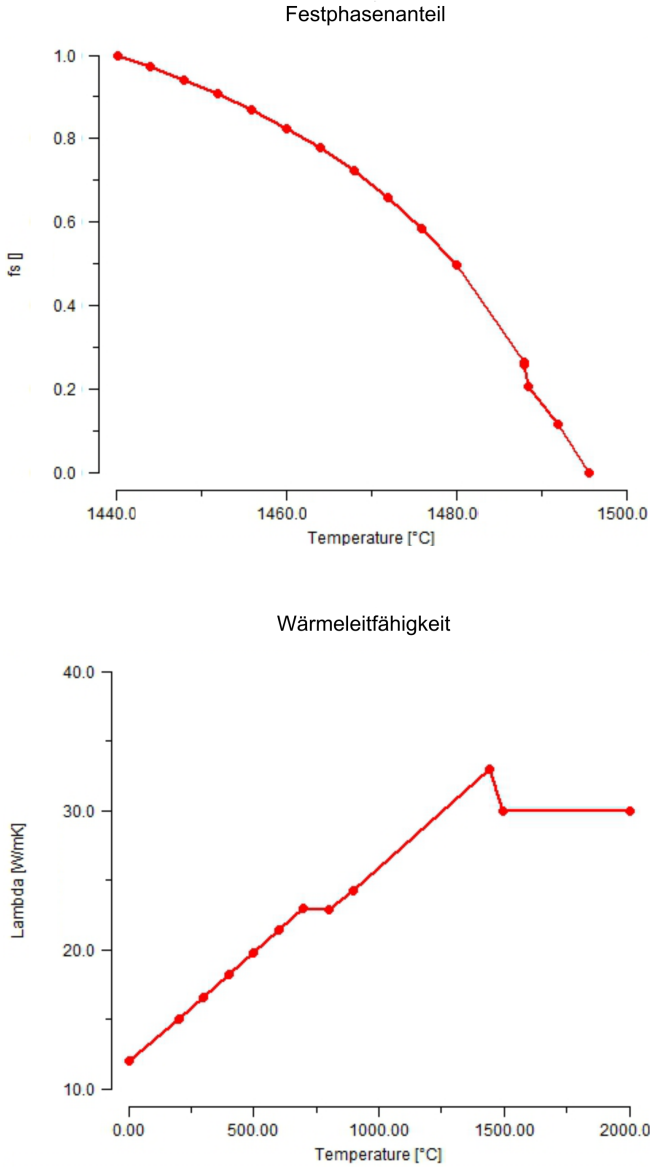


Abbildung 5.14: Thermophysikalische Daten des 1.6740 verwendet in der MAGMA-Simulation

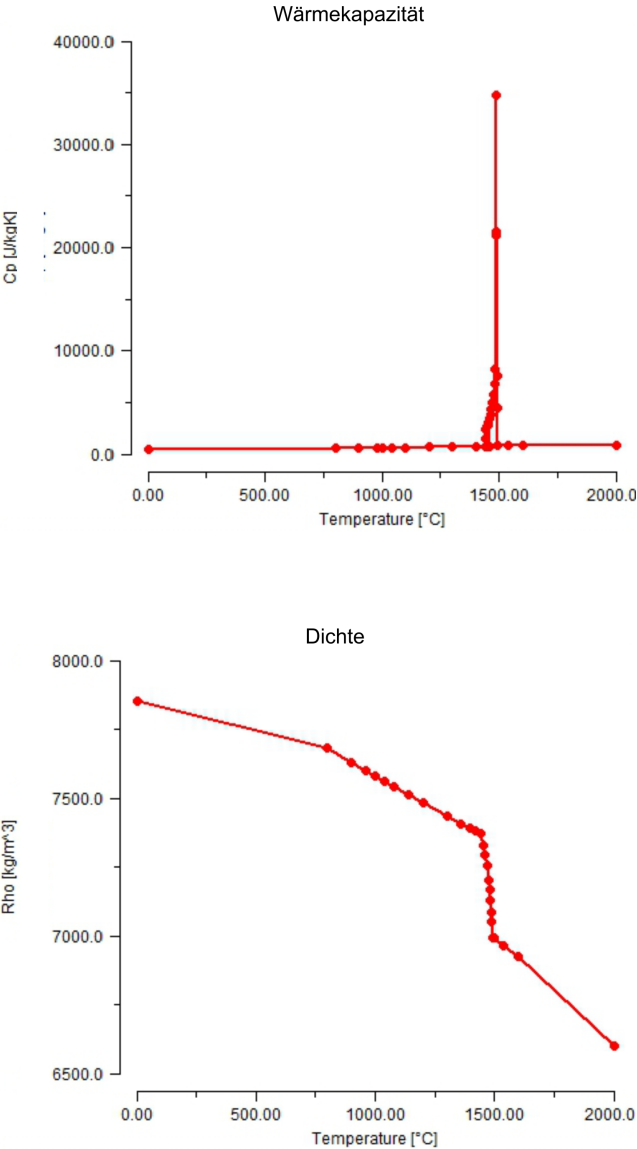
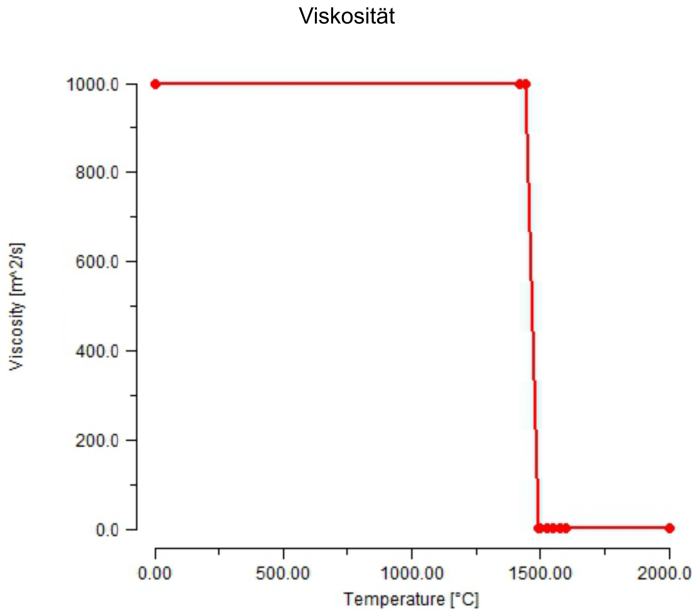


Abbildung 5.15: Thermophysikalische Daten des 1.6740 verwendet in der MAGMA-Simulation



Thermophysikalische Materialparameter des
1.6740 verwendet in den Simulationen mit Magma

Liquidustemperatur	1495,60 $^{\circ}\text{C}$
Solidustemperatur	1440,26 $^{\circ}\text{C}$
Gießtemperatur	1550 $^{\circ}\text{C}$
Speisungseffektivität	30%

Abbildung 5.16: Thermophysikalische Daten des 1.6740 verwendet in der
MAGMA-Simulation

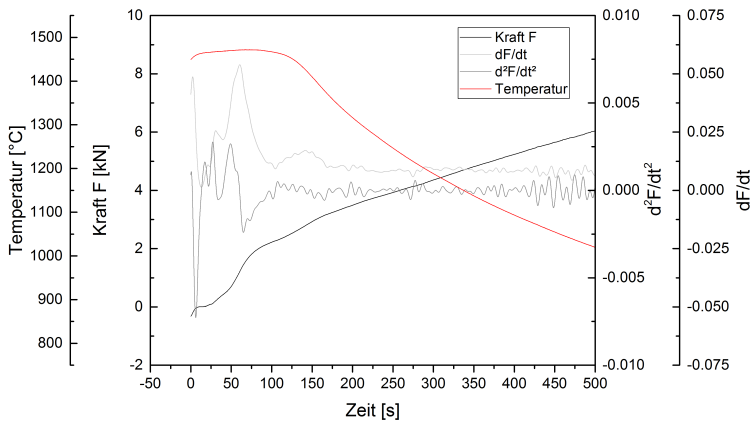


Abbildung 5.17: Temperatur- und Kraftverlauf am Warmrissbalken; Werkstoff 1.6740

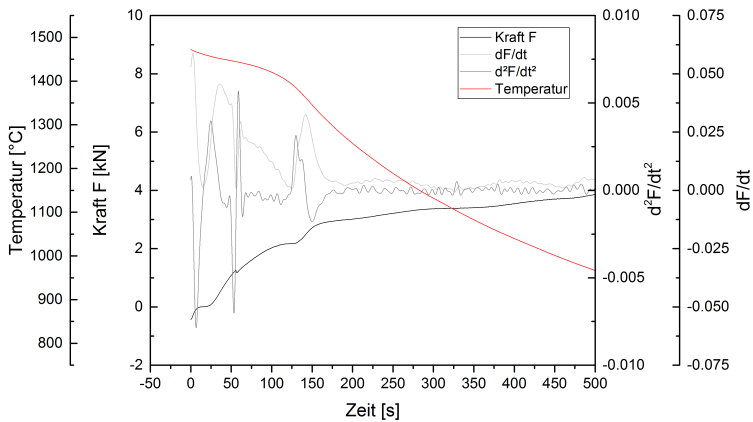


Abbildung 5.18: Temperatur- und Kraftverlauf am Warmrissbalken; Werkstoff 1.6741

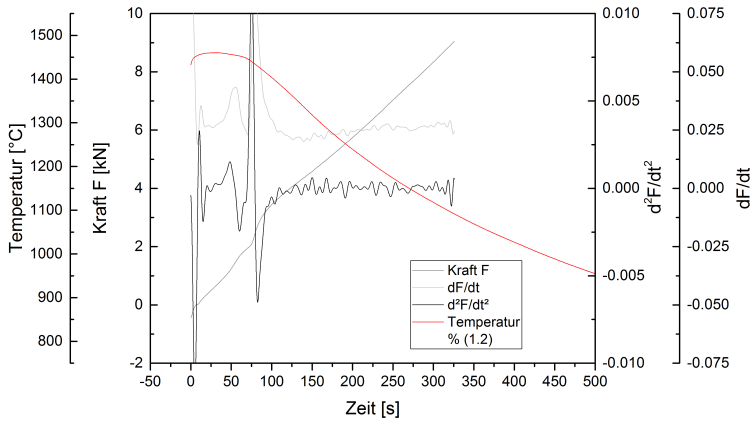


Abbildung 5.19: Temperatur- und Kraftverlauf am Warmrissbalken; Werkstoff 1.6760

Tabelle 5.5: Konstanten zur Berechnung der Liquidustemperatur nach SCHÜRMANN [SDN97]

Primärphase	A	B	C	D
Ferrit	1536	1697,8	2152,3	32682,2
Austenit	1526	1322,8	862,93	24087,5

Tabelle 5.6: Konstanten zur Berechnung Kohlenstoffäquivalents x_C nach SCHÜRMANN [SDN97]

Element	Ferrit		Austenit	
	a	b	a	b
Si	-0,62	0,535	-0,427	0,320
Mn	-0,742	-0,150	-0,725	-0,140
Cr	-0,875	0,263	-0,899	0,033
Ni	-0,745	0,110	-0,521	-0,132
Mo	-0,498	-1,160	-0,422	0,219
Cu	-0,777	-0,653	-0,632	0,628
Al	-1,060	0,529	-0,982	0,670